



Etude expérimentale et spectroscopique de la cristallochimie du manganèse dans les silicates hydroxylés

Arnaud Papin

► To cite this version:

Arnaud Papin. Etude expérimentale et spectroscopique de la cristallochimie du manganèse dans les silicates hydroxylés. Minéralogie. Université d'Orléans, 2001. Français. NNT : . tel-00001766

HAL Id: tel-00001766

<https://theses.hal.science/tel-00001766>

Submitted on 4 Oct 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse
présentée
à l'Université d'Orléans

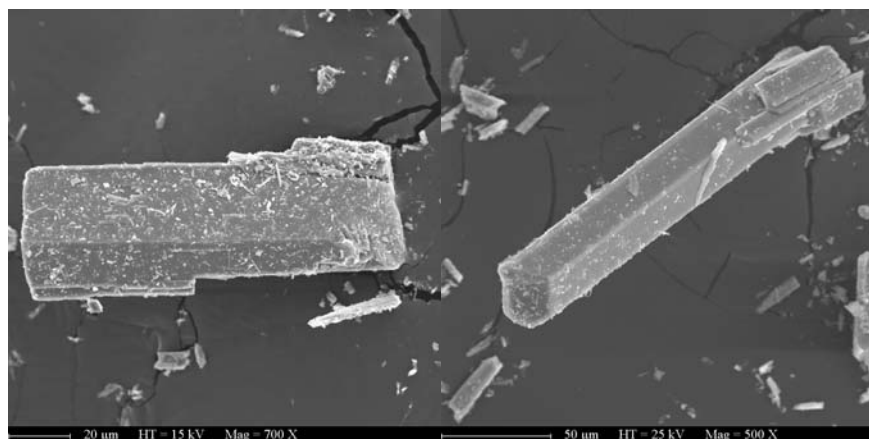
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université d'Orléans

Discipline
Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux)

par
Arnaud Papin

sur le sujet :

**Etude expérimentale et spectroscopique
de la cristallochimie du manganèse
dans les silicates hydroxylés**



Soutenue publiquement le 5 décembre 2001

≡ **Membres du Jury** ≡

Pr. André-Mathieu Fransolet	Université de Liège	Rapporteur
Pr. Michel Guiraud	Muséum National d'Histoire Naturelle	Rapporteur
Pr. Giancarlo Della Ventura	Université de Cosenza	Examineur
Pr. Anton Beran	Université de Vienne	Examineur
Pr. Michel Faure	ISTO - Université d'Orléans	Examineur
Dr. Jean-Louis Robert	ISTO - CNRS Orléans	Directeur de Thèse
Pr. Hubert Guérin	Université de Reims	Invité

Merci...

Conscient de la voie vers laquelle je m'engageais, il y a trois ans, ce travail achevé, je tiens à remercier chacun des membres du jury, M. Beran, M. Della Ventura, M. Faure, M. Guérin et particulièrement les deux rapporteurs, M. Fransolet et M. Guiraud, pour avoir accepté de lire et juger mon manuscrit.

Ce travail, bien sur, n'aurait pu exister sans la volonté de Jean-Louis Robert, directeur de cette thèse et instigateur du projet, avec Giancarlo Della Ventura. Il a cru en moi et a multiplié les acrobaties pour m'obtenir une bourse.

Au cours de la thèse, de précieuses collaborations ont été nécessaires pour m'orienter vers des résultats les plus crédibles possibles. Principalement celle de Philippe Deniard, encore merci pour les enregistrements DRX et les conseils pour les affinements par la méthode de Rietveld effectués à l'IMN de Nantes. Ces acquisitions ont ensuite été relayées au laboratoire par l'intérêt qu'y a porté Charles-Henri Pons. Un grand merci également à Roberta Oberti, Fernando Camara du laboratoire CSCC de Pavie pour l'affinement de la *ungarettiite* à partir d'un monocristal. D'autre part, ma thèse ne serait pas ce qu'elle est sans les quelques données EXAFS obtenues grâce à François Farges (Université de Marnes la Vallée). Enfin, des analyses par la microsonde électronique avec Olivier Rouer (ISTO), des mesures de réflectances acquises par Yves Moëlo (IMN), des données ESCA (Patrick Baillif, ISTO), des mesures d'ATG (Fabrice Muller, ISTO) et les spectrométries dans l'infrarouge lointain (Magalie Diaz, INRA de Versailles) et Raman (Jean-Michel Beny, ISTO) se sont ajoutés à mes données pour renforcer la valeur de mes résultats.

Giancarlo Della Ventura m'a fait de précieuses remarques concernant la partie amphibole, également relue par Magalie Diaz. L'ensemble de mon travail a ensuite été minutieusement relu par Sophie Papin et Jean-Louis Robert.

Egalement, je ne sais si j'aurais pu mener à bien mon travail sans la sympathique ambiance quotidienne. Soutenu dans un premier temps par José et Jean-Paul, j'ai apprécié le DEA avec Fabrice, Mous et Sophie. Ensuite, Duncan, Elisabeth, Kalin, Rémi et Gianluca sont arrivés pour créer une véritable équipe au sein du laboratoire, ponctuellement agrémentés par les influences appréciables de Michel et Lucile. Ils m'ont tous confirmé que le rôle de l'environnement local n'est pas prépondérant qu'en cristallographie.

Omniprésente à chaque étape de ce travail, partageant les moments professionnels et privés avec harmonie, nous avons su nous soutenir mutuellement et faciliter les périodes délicates. Sono con te.

Sommaire

Introduction	1
1- Rayons ioniques	5
2- Composition des phases obtenues et expression des teneurs en manganèse	5
3- Abréviations spécifiques	6
Rappels sur la structure des amphiboles	7
Rappels sur la structure des phyllosilicates 2:1	11
Synthèse bibliographique	15
Protocoles expérimentaux et techniques analytiques	17
1- Produits de départ	17
2- Méthodes de synthèse hydrothermale	18
2-a Autoclaves à joint froid	18
2-b Autoclaves à chauffage interne	19
2-c Contrôle de la fugacité d'oxygène	19
3- Diffraction des rayons X	20
3a- Diffraction des rayons X sur poudres : acquisition et traitement	20
3b- Diffraction des rayons X sur monocristal	22

4- Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
4-a Appareillage	22
4-b Préparation des échantillons	23
4-c Traitement des données	23
5- Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge lointain, IRL (250-20 cm^{-1})	24
6- Microspectrométrie Raman	24
7- Microsonde électronique	24
8- Microscopie électronique à balayage (MEB)	25
9- Mesures de réflectance	25
10- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)	25
11- Spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	26
12- ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique)	27
 Chapitre I : Incorporation du manganèse dans les sites M4 des clino-amphiboles	 29
1- Paragenèses	29
1-a Remplacement de Ca par Mn le long du joint richtérite – Mn-richtérite	29
1-b Le joint richtérite – manganocummingtonite	31
1-c Le joint trémolite – manganocummingtonite	32
2- Paramètres de maille	35
2-a Analyse des paramètres et du volume de maille	36
2-b Discussion sur l'évolution des paramètres de maille	36
3- Spectrométrie infrarouge	38
3-a Description des spectres des pôles dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles (3800-3600 cm^{-1})	38
<i>La richtérite</i>	38
<i>La Mn-richtérite</i>	39
<i>La trémolite</i>	41
<i>La manganocummingtonite</i>	41
3-b Evolution des spectres infrarouge en fonction de la composition	43
<i>Le joint richtérite – Mn-richtérite</i>	43
<i>Domaine de l'IRL (250-20 cm^{-1}) sur la même série</i>	46
<i>Le joint richtérite – manganocummingtonite</i>	47
<i>Le joint trémolite – manganocummingtonite</i>	51
4- Conclusions	54
 Chapitre II : Incorporation du manganèse dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles	 59
1- Paragenèses	59
1-a Amphiboles sodicalciques : remplacement de Mg par Mn le long du joint richtérite – richtérite à manganèse	59
1-b Amphiboles calciques : remplacement de Mg par Mn le long du joint trémolite – trémolite à manganèse	60
2- Analyses par microsonde électronique	61
3- Caractérisation de Mn^{3+}	65
3-a Analyses optiques, mesures de réflectance	65
3-b Résultats EXAFS	66

3-c Résultats ATG/DTG	67
4- Paramètres de maille	68
4-a Joint richtérite – richtérite à manganèse	68
<i>Discussion sur l'évolution des paramètres de maille</i>	71
4-b Joint trémolite – trémolite à manganèse	71
5- Analyse par la méthode de Rietveld de la structure d'une richtérite à manganèse	72
5-a Affinement de la structure	72
5-b Principales informations issues de l'affinement	75
5-c Discussion sur l'occupation des sites	76
6- Spectrométrie infrarouge	77
6-a Dans les amphiboles sodicalciques : domaine de vibration d'élongation des groupements hydroxyles (3800-3600 cm ⁻¹)	77
6-b Dans les amphiboles calciques : domaine de vibration d'élongation des groupements hydroxyles (3800-3600 cm ⁻¹)	84
7- Comparaison des résultats obtenus par microsonde électronique, par DRX et par spectrométrie FTIR.	85
8- Conclusions	86
 Chapitre III : Incorporation du manganèse couplé au zinc dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles	 87
1- Remplacement de Mn par Zn le long du joint richtérite à manganèse – richtérite à zinc	87
2- Remplacement de Mg par le couple Mn-Zn le long du joint richtérite – richtérite à manganèse-zinc	88
2-a Paragenèses	88
2-b Paramètres de maille	89
<i>Discussion sur l'évolution des paramètres de maille</i>	92
3- Spectrométrie infrarouge de la série richtérite – richtérite à manganèse-zinc sous les différentes conditions de f _{O2}	92
4- Conclusions	98
 Chapitre IV : Incorporation du manganèse dans les phyllosilicates 2:1	 99
1- Le manganèse dans le talc	99
1-a Paragenèse	99
1-b Paramètres de maille du talc	100
<i>Discussion sur l'évolution des paramètres de maille</i>	100
1-c Spectrométrie infrarouge	101
<i>Domaine de vibration des groupements hydroxyles (3800-3600 cm⁻¹) du talc</i>	101
<i>Spectres empilés le long du joint talc – talc à manganèse</i>	101
2- Le manganèse dans la phlogopite	104
2-a Paragenèse	104
2-b Paramètres de maille de la phlogopite	105
<i>Discussion sur l'évolution des paramètres de maille</i>	105
2-c Spectrométrie infrarouge	108
<i>Domaine de vibration des groupements hydroxyles (3800-3600 cm⁻¹) de la phlogopite</i>	108

<i>Evolution le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse</i>	109
3- Conclusions	115
Chapitre V : Incorporation du manganèse couplé au zinc dans les sites M1 et M2 des micas	117
1- Incorporation de Mn-Zn le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn	117
1-a Paragenèse	118
1-b Paramètres de maille	118
<i>Discussion sur l'évolution des paramètres de maille</i>	120
1-c Spectrométrie infrarouge, le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn sous les différentes conditions de f_{O_2} dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800-3600\text{ cm}^{-1}$)	120
2- Conclusions	126
Chapitre VI : Incorporation du manganèse dans la clintonite, un mica dur	127
1- Paragenèses	128
2- Evolution des paramètres de maille de la clintonite, en fonction de X_{Mn}	128
<i>Discussion sur l'évolution des paramètres de maille</i>	129
3- Spectrométrie infrarouge dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800-3600\text{ cm}^{-1}$) de la clintonite	131
3-a Spectre de la clintonite	131
3-b Evolution le long du joint clintonite – clintonite à manganèse	132
4- Conclusions	134
Chapitre VII : Le manganèse trivalent dans les clino-amphiboles et les micas	135
1- La kornite	135
2- La kozulite	137
3- La ungarettiite	137
3-a Analyse à la microsonde électronique	138
3-b Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	139
3-c Analyses par ESCA	139
3-d Spectroscopie infrarouge	141
3-e Affinement de la structure	141
<i>Techniques utilisées</i>	141
<i>Résultats des affinements</i>	142
3-f Comparaison des affinements sur poudre et sur monocristal de la structure de la ungarettiite synthétique, avec la ungarettiite naturelle	147
4- La norrishite	148
4-a Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage	149
4-b Analyses à la microsonde électronique	149
4-c Analyses par spectrométrie infrarouge	150
5- Conclusions	150

Chapitre VIII : Relations entre teneurs en aluminium tétracoordonné et nombres d'ondes des vibrations d'élongation des groupements OH dans les phyllosilicates 2:1. Implications géochimiques	151
Conclusions générales	161
Références bibliographiques	163
Annexe 1	175
Annexe 2	186
Liste des figures	197
Liste des tableaux	201

Introduction

Le manganèse est l'un des éléments qui apparaît en teneurs variables dans de nombreux minéraux indépendamment des conditions de genèse. Il se rencontre dans tous les types de milieux, volcaniques à sédimentaires, mais se concentre principalement, du fait de sa grande mobilité, dans les filons pegmatitiques et hydrothermaux. La teneur moyenne dans les chondrites est de 2600 ppm de MnO (Taylor et McLennan, 1965). Cette teneur s'abaisse à environ 1000 ppm de MnO dans les roches mantelliques peu évoluées et augmente jusqu'à 1375 ppm de MnO en moyenne au niveau crustal.

Une des particularités que le manganèse partage avec peu d'autres éléments, le vanadium par exemple, est la grande multiplicité de ses états de valence Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} et Mn^{7+} . Tous milieux confondus, l'état de valence Mn^{2+} semble le plus fréquent et apparemment le plus stable. Dans le milieu minéral naturel, seuls ses trois états de valence les moins élevés (2^+ , 3^+ et 4^+) sont connus. Comme exemples nous pouvons citer quelques oxydes simples : le manganèse divalent se rencontre dans la manganosite, MnO ; la bixbyite Mn_2O_3 ne contient que du manganèse trivalent et le manganèse tétravalent est présent dans la pyrolusite, MnO_2 . Les états de valence les plus élevés, Mn^{5+} , Mn^{6+} et Mn^{7+} , nécessitent des conditions d'oxydo-réduction artificielles et ne se rencontrent donc que dans des composés de synthèse. L'état de valence Mn^{5+} est connu dans l'oxychlorure MnOCl_3 , instable au-dessus de 0°C , dans l'oxy-anion MnO_4^{3-} et, de manière incertaine, dans des composés organiques du groupe des esters. Le manganèse hexavalent, caractéristique de l'ion manganate MnO_4^{2-} , également rare, ne se rencontre que dans des composés tels que K_2MnO_4 , et $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Par contre, l'ion Mn^{7+} , correspondant au polyanion $(\text{MnO}_4)^-$, est bien connu dans les permanganates alcalins, particulièrement KMnO_4 .

Une autre particularité du manganèse provient du fait qu'à l'état divalent, le plus fréquent, il est le plus gros cation parmi les éléments de transition du groupe du fer, avec un rayon ionique à peine inférieur à celui du calcium, élément alcalino-terreux, dans la même coordinence. Il est intéressant de noter que dans la famille des composés ABO_3 , par exemple $ATiO_3$, l'ion Mn^{2+} stabilise la structure ilménite, avec le manganèse en coordinence octaédrique, comme le font aussi les cations Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , alors que Ca^{2+} , de dimension peu supérieure, stabilise la structure pérovskite, avec le cation divalent en coordinence dodécaédrique, au même titre que Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} . Le manganèse tétravalent peut lui aussi stabiliser la structure pérovskite, Mn^{4+} jouant alors le même rôle que Ti^{4+} , en site octaédrique dans des composés ABO_3 tels que $MgMnO_3$, $CoMnO_3$ et $NiMnO_3$. Ces propriétés stériques proches à la fois de celles des ions d'éléments de transition du groupe du fer et aussi de celles de certains éléments alcalino-terreux comme le calcium, confèrent au manganèse divalent la capacité d'intégrer plusieurs types de sites dans des structures minérales complexes.

L'annexe I présente une compilation non-exhaustive des minéraux comportant du manganèse, soit comme élément constitutif principal, soit comme élément de substitution majeur. Rares sont les sulfures de manganèse : l'alabandite (MnS) qui a une structure de type $NaCl$ (Vassileff, 1987) ou la hauerite (MnS_2) avec une structure de type pyrite. Il existe quelques sulfoantimoniures de manganèse : la samsonite $Ag_4MnSb_2S_6$ et la clerite $MnSb_2S_4$. Cependant, du fait de sa forte affinité pour l'oxygène, le manganèse s'intègre dans de nombreux oxydes comme la hausmannite Mn_2O_4 , la manganite $MnO(OH)$, la braunite Mn_6SiO_{12} , la galaxite ($Mg, Mn^{2+}, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Al)_2O_4$ (spinelles) et la birnessite $(K, Na, Ca, Rb)Mn_{14}O_{29} \cdot 9H_2O$. Cet oxyde complexe est la phase la plus courante, avec la pyrolusite, MnO_2 , des oxydes de manganèse présents dans le milieu naturel en conditions oxydantes. Il s'agit d'un composé lamellaire non-stœchiométrique ayant des propriétés d'échange cationique et d'oxydo-réduction qui contribuent à l'incorporation de nombreux éléments (Bartoli, 1997). Le manganèse se rencontre aussi dans quelques borates comme la sussexite, $MnBO_2(OH)$ et plus couramment dans les carbonates avec la rhodochrosite, $MnCO_3$, et les phosphates avec la lithiophilite $LiMnPO_4$. Dans les silicates, le manganèse est beaucoup plus fréquent. Il est présent comme élément majeur dans de nombreuses familles : téphroïte Mn_2SiO_4 (olivine), spessartine $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ (grenat), rhodonite $MnSiO_3$ (pyroxène), piémontite $Ca_2MnAl_2Si_3O_{12}(OH)$ (épidote), manganocummingtonite $\square Mn_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ (clino-amphibole), hendricksite $K(Mn,Zn,Mg)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ (mica trioctaédrique).

Les amphiboles et les micas présentent la particularité de posséder plusieurs types de sites susceptibles d'accueillir le manganèse : les sites M1, 2, 3 et M4 dans les clino-amphiboles (Holstham, 1992), les sites M1, 2 et peut-être, la cavité interfoliaire des micas, en remplacement du calcium comme dans la clintonite $Ca(Mg_2Al)(SiAl_3)O_{10}(OH)_2$. Amphiboles et micas sont des minéraux ubiquistes possédant un large champ de composition chimique et de conditions de stabilité. Leurs origines sont multiples, des roches ultrabasiques (Onuki, 1964) aux roches ignées acides (Borley, 1963). Ces minéraux sont également des constituants importants des roches issues d'un métamorphisme de contact ou d'un métamorphisme régional de tous grades. Dans les roches sédimentaires, ils apparaissent comme phases détritiques (Pettijohn, 1975) ou authigènes (Milton *et al.*, 1974). Leur gamme de conditions de cristallisation s'échelonne de 300°C à plus de 1000°C pour des pressions allant de 1 à plus de 20 kbar. Des amphiboles peu communes, telles les richtérites à fluor, ont même été observées dans des météorites (Olsen, 1967 et Olsen *et al.*, 1973) et la découverte d'amphiboles dans les roches lunaires (Gay *et al.*, 1970 et Dence *et al.*, 1971) complète la liste de leurs occurrences. Les micas trioctaédriques, de type phlogopite, sont des constituants des roches d'origine mantellique comme les péridotites, kimberlites et carbonatites.

Des phlogopites sont aussi rencontrées dans les skarns, produits du métamorphisme de contact. D'autres micas trioctaédriques, de type biotite, sont caractéristiques des roches issues du métamorphisme régional et de l'anatexie crustale. Dans les granites, les biotites sont le troisième constituant en volume après le quartz et les feldspaths. Ce large inventaire reflète la capacité de la structure des amphiboles et des micas à intégrer un grand nombre de cations en fonction des conditions physico-chimiques imposées par le milieu de genèse.

D'après Guérin (1982), dans les roches différenciées (par exemple les dômites) à forte teneur en MnO (plus de 0,16% en poids), le manganèse entre dans les biotites et les minéraux opaques ou dans les pyroxènes alcalins, des phonolites, et ne se concentre alors pas dans les phases résiduelles. Dans les trachytes, phonolites et rhyolites, les teneurs en Mn des silicates ferromagnésiens peuvent même dépasser 10% en poids de MnO (Brousse et Maury, 1976). Guérin (op. cit.) montre également une forte affinité du manganèse pour les olivines (téphroïte : Mn_2SiO_4) dont la structure est simple, ainsi que pour les pyroxènes, les amphiboles et les micas. En l'absence d'olivine et de pyroxène, les teneurs en Mn dans les amphiboles et les micas peuvent croître énormément : 13% en poids de MnO dans une arfvedsonite de la comendite de Charlannes, Massif Central (Brousse et Maury, op. cit.) et 10% en poids de MnO pour la montdorite décrite dans le même district (Robert et Maury, 1979). Avec de telles concentrations, le manganèse prend une importance particulière dans la structure du minéral hôte.

Dans ces milieux riches en manganèse, Ghose et Hexiong (1989) ont remarqué que Mn s'ordonne principalement en sites M4 avant d'entrer en sites M1, 2, 3 dans l'amphibole de type manganocummingtonite, $\square\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Paradoxalement, la nomenclature des amphiboles de Leake *et al.* (1978, révisée en 1997) décrit plus de pôles avec Mn en sites M1, 2, 3 qu'en site M4.

Le manganèse est ainsi souvent associé au zinc, particulièrement dans le gisement de Franklin Furnace (New Jersey), avec un spinelle, la franklinite ($\text{Zn}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$)($\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) $_2\text{O}_4$ (Klein et Ito, 1968) ou en sites M1, 2, 3 dans des clino-amphiboles (Hawthorne et Grundy, 1977) ou encore en sites M1 et M2 de micas trioctaédriques comme la hendricksite (Fron del et Ito, 1966). Par ailleurs, Hawthorne *et al.* (1995) ont décrit une amphibole, la ungarettiite $\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$ produit de métamorphisme dans le faciès schiste vert, contenant 37% en poids de MnO. La principale caractéristique de cette amphibole est la coexistence des deux états de valence du manganèse, Mn^{2+} et Mn^{3+} , permettant au manganèse d'occuper à lui seul les cinq sites octaédriques. D'autres amphiboles riches en manganèse ont été décrites : la kozulite, $\text{NaNa}_2[\text{Mn}_4^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})]\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, avec 30% en poids de MnO, est issue d'un fort métamorphisme par intrusion d'une granodiorite (Nambu *et al.*, 1969) et la kornite, $\text{KNa}_2(\text{Mg}_2 \text{Mn}_2^{3+} \text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, à 17% en poids de MnO provient de méta-sédiments volcaniques (Armbruster *et al.*, 1993). Il s'agit dans la plupart des cas d'amphiboles sodiques où les plus fortes teneurs en manganèse sont observées, en sites octaédriques. D'après Ghose *et al.* (1986), les amphiboles sodiques semblent être les plus favorables à l'incorporation du manganèse. Leur cristallisation résulte d'environnements métamorphiques fortement oxydants, responsables de l'absence de Fe^{2+} , permettant l'incorporation du manganèse.

En effet, le potentiel d'ionisation de Fe^{2+} en Fe^{3+} (30,64 eV) est inférieur de 10% à celui de Mn^{2+} en Mn^{3+} (33,69 eV). Le fer est donc plus facilement oxydable que le manganèse. En l'absence de fer, cette valence élevée du manganèse permet d'obtenir un mica très riche en manganèse, avec 31% en poids de MnO, la norrishite, $\text{K}(\text{Mn}_2^{3+} \text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{O}_2$, (Eggleton et Ashley, 1989).

Le manganèse appartient à la série des éléments de transition du groupe du fer, où la couche 3d est la plus externe. D'après la théorie du champ cristallin, la couche 3d du cation Mn^{2+} est complète avec 5 électrons. L'énergie de stabilisation par le champ cristallin (CFSE) est nulle et le cation est sphérique (les distances Mn-O sont théoriquement identiques dans l'octaèdre). Cette configuration explique que, parmi les métaux de transition, Mn^{2+} soit celui qui possède le plus grand rayon ionique. Ainsi, l'approche stérique des problèmes posés par l'utilisation des rayons ioniques est pleinement justifiée. Lindstrom et Weill (1978) ont montré, par exemple, que dans un diopside la moitié de Mn entrant dans le pyroxène remplace Ca^{2+} dans le site M2 et l'autre moitié remplace Mg^{2+} dans le site M1. Ceci est expliqué par la dimension intermédiaire de Mn^{2+} entre Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Burns (1993) explique que l'ion Mn^{3+} dans sa configuration électronique $3d^4$ est instable thermodynamiquement. Cependant, il favorise des sites octaédriques distordus, les sites M1 de l'andalousite et des clinopyroxènes, les sites M2 des micas, les sites M3 des épidotes et les sites M1,2,3 des amphiboles. Son champ cristallin est stabilisé par l'effet Jahn-Teller (Jahn et Teller, 1937). La présence de trois bandes d'absorption principales dans les spectres d'absorptions optiques des minéraux à Mn^{3+} résulte des distorsions dynamique et statique des sites octaédriques, due à l'effet Jahn-Teller. La présence du cation Mn^{3+} colore le cristal.

Pour ne pas dépasser la valeur de rayon ionique moyen de 0,78 Å (correspondant à celui du fer divalent) permettant la stabilité de la structure d'un mica (Hazen et Wones, 1972) dans les sites octaédriques adjacents aux groupements OH, le manganèse peut augmenter son état de valence et donc réduire sa dimension. D'après les valeurs publiées par Shannon (1976), le rayon ionique de $^{61}\text{Mn}^{3+}$ (0,645 Å) est plus petit que celui de $^{61}\text{Mn}^{2+}$ (0,83 Å). Avec des combinaisons Mn^{2+} , Mn^{3+} en sites octaédriques dans l'amphibole, la structure est stable.

Cette étude se propose d'approfondir les connaissances sur les conditions et les mécanismes d'incorporation du manganèse dans les clino-amphiboles et les phyllosilicates 2:1. Elle a été menée sur des amphiboles sodiques et sodi-calciques, le talc et des micas trioctaédriques de synthèse, afin de distinguer les effets des différentes variables physico-chimiques (P, T, f_{O_2} et composition) dans des systèmes modèles. Les propriétés du fer et du manganèse étant voisines, le fer a été exclu des compositions utilisées dans cette étude afin d'analyser uniquement le comportement structural du manganèse.

Ce travail a pour but d'étudier des composés de synthèse sur des systèmes plus simples que ceux présents dans la nature, afin de contrôler l'influence de chacun des paramètres intensifs et extensifs.. Pour ce faire, on a cherché à déterminer l'étendue des domaines de stabilité des phases concernées, en fonction des compositions globales des systèmes étudiés et des conditions de température, pression et fugacité d'oxygène, et à caractériser les paragenèses dans les assemblages obtenus hors du domaine monphasé. Les écarts à la stœchiométrie visée ont été déterminés dans la limite des contraintes analytiques.

Après une présentation des minéraux étudiés et une brève revue des travaux existants sur le manganèse dans les silicates hydroxylés, on décrira les matériaux et méthodes utilisés pour cette étude, avant d'exposer les résultats.

Le premier chapitre concerne l'incorporation du manganèse en sites M4 des amphiboles (richtérite, trémolite et manganocummingtonite). Le second chapitre traite plus particulièrement du manganèse en sites M1,2,3 dans les amphiboles richtérite et trémolite. Le chapitre III aborde le manganèse associé au zinc dans la richtérite. Les chapitres IV et V s'intéressent, respectivement, au manganèse et au couplage Mn-Zn dans les phyllosilicates 2:1 (talc et phlogopite). Le chapitre VI examine le comportement du manganèse dans la clintonite, un mica dur. Le cas du manganèse trivalent, dans les amphiboles et micas, sera traité au chapitre VII. On

présente pour constituer le chapitre VIII, une corrélation entre largeur à mi-hauteur des bandes de vibration d'élongation des groupements OH et teneur en aluminium tétracoordonné dans les micas trioctaédriques, reliée à un article publié, concernant la variation des coefficients d'extinction des vibrations des groupements hydroxyles. L'annexe 1 propose une tentative d'interprétation des spectres infrarouge de quelques amphiboles dans le domaine 1200-400 cm^{-1} . Enfin, une compilation des minéraux à manganèse, issue de la base de données webmineral, est disponible en Annexe 2.

Avant d'aborder le sujet concernant ces parties, certains rappels sont nécessaires, notamment sur les valeurs des rayons ioniques des cations impliqués dans cette étude, sur la façon d'exprimer les teneurs en manganèse et quelques abréviations spécifiques.

1- Rayons ioniques

Les valeurs des rayons ioniques utilisées sont celles publiées par Shannon (1976).

$^{[12]}X$	$^{[8]}X$	$^{[6]}X$	$^{[4]}X$
$K^+ = 1,44 \text{ \AA}$			
$Na^+ = 1,39 \text{ \AA}$	$Na^+ = 1,18 \text{ \AA}$		
$Ca^{2+} = 1,34 \text{ \AA}$	$Ca^{2+} = 1,12 \text{ \AA}$		
	$Mn^{2+} = 0,96 \text{ \AA}$	$Mn^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$	
		$Mn^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$	
	$Li^+ = 0,92 \text{ \AA}$	$Li^+ = 0,76 \text{ \AA}$	
		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$	
		$Mg^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$	
		$Al^{3+} = 0,535 \text{ \AA}$	$Al^{3+} = 0,39 \text{ \AA}$
			$Si^{4+} = 0,26 \text{ \AA}$

Tableau 1 : Valeurs des rayons ioniques des principaux cations utilisés au cours de ce travail.

2- Composition des phases obtenues et expression des teneurs en manganèse

La composition des phases synthétisées au cours de ce travail a été obtenue à partir d'analyses par microsonde électronique dans la mesure où la taille des grains le permettait. Lorsque la dimension des cristaux était inférieure à celle du faisceau de la microsonde, et en l'absence de phases annexes, ou en traces, on doit considérer que la composition du minéral synthétisé est conforme à celle du composé de départ.

Dans ce mémoire, portant sur la cristallographie du manganèse dans les silicates hydroxylés, les teneurs en Mn sont exprimées soit :

- en pourcentages pondéraux de MnO, en présence de Mn^{3+} , la teneur en Mn_2O_3 est ramenée à l'équivalent MnO.

- en fractions atomiques de manganèse (X_{Mn}) dans les sites des amphiboles et des phyllosilicates pouvant l'accueillir : $X_{Mn} = Mn / (\text{cations des sites d'accueil})$.

Les fractions atomiques seront définies au début de chaque chapitre. X_{Mn} nominale correspondra à la fraction atomique de manganèse théorique dans la composition du silicate visé. X_{Mn} observée correspondra à la fraction atomique de manganèse observée dans le silicate synthétisé après analyse de sa composition à la microsonde électronique.

3- Abréviations spécifiques

Les principales abréviations utilisées dans ce mémoire sont les termes p.u.f. pour (par unité formulaire) et a.p.u.f. pour (atome par unité formulaire).

Les coordinences et les sites d'accueils sont indiqués selon les écritures suivantes :
 $^{[6]}X$ et $^{[4]}X$ désignent respectivement les coordinences octaédriques et tétraédriques d'un cation.

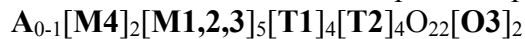
$^{[A]}X$ et $^{[M]}X$ désignent respectivement un cation en sites A et M.

Rappels sur la structure des amphiboles

Les dénominations utilisées dans ce mémoire sont en accord avec les recommandations des commissions de l'IMA concernant les nomenclatures publiées pour les amphiboles par Leake *et al.* (1997), après modification de la première version de Leake (1978).

Les amphiboles se répartissent en cinq types de structures, de groupes spaciaux C2/m, P2/a, P2₁/m, Pnma et Pnmn, parmi lesquels C2/m et Pnma prédominent. Dans leur structure, les sites M4 ont une importance particulière : pour des occupations cationiques différentes en site M4, deux amphiboles sont généralement immiscibles (Hawthorne, 1983). La classification actuelle des amphiboles est donc fondée sur l'occupation des sites M4. Elle est justifiée par les observations des compositions des amphiboles naturelles. Ainsi, le groupe des amphiboles est divisé en quatre sous groupes : les amphiboles calciques, sodi-calciques, alcalines et à fer-magnésium-manganèse.

La formule structurale des amphiboles peut s'écrire :



Avec $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pb}$
 $\text{M4} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}$
 $\text{M1,2,3} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}, \text{Ti},$
 $\text{Zn}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Sc}, \text{Ga} \dots$
 $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Be}$
 $\text{O3} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^- \text{ ou } \text{O}^{2-}$

Les amphiboles sont des inosilicates à doubles chaînes de tétraèdres (Figure 2) ayant des oxygènes en commun organisés en ruban aligné selon l'axe *c*. Ces tétraèdres T1 qui possèdent trois oxygènes pontants O7, O5 et O6 sont en général réguliers. Les oxygènes O7 assurent la liaison entre les deux chaînes (liaison T1-O7-T1), alors que les oxygènes O5 et O6 relient les tétraèdres T1 aux tétraèdres T2. Ces tétraèdres T2 avec deux oxygènes pontants, O5 et O6, sont plus déformés que les sites T1 (Hawthorne, 1983a). Ces doubles chaînes de tétraèdres sont ancrées par leurs oxygènes apicaux sur un ruban octaédrique constitué des sites M1,2,3. Les sites internes au ruban octaédrique, M1 et M3 sont adjacents à un groupement hydroxyle, dans les cas les plus fréquents. Les sites M2 externes au ruban en sont dépourvus. Les amphiboles présentent une alternance : double chaîne tétraédrique - ruban octaédrique - double chaîne tétraédrique. Cette succession représente le module I. L'empilement des modules I, selon *a*, ménage de grandes cavités, entre les couronnes pseudo-hexagonales de tétraèdres.

Ces cavités, les sites A, peuvent être vacantes, dans le cas de la trémolite ou de la manganocummingtonite ou occupés par un cation alcalin, K^+ ou Na^+ le plus souvent, dans la richtérite (Figures 1 et 2). Ces sites sont les plus grands de la structure des amphiboles avec une coordination $\sim[12]$, très déformés. Dans les amphiboles de groupe d'espace $C2/m$, le potassium occupe principalement la position centrale A2/m. Le sodium, s'il peut aussi occuper cette position, se disperse aussi sur deux positions particulières : la position A2 excentrée selon l'axe binaire et la position Am selon le miroir (Hawthorne et Grundy, 1977). Ce désordre de position, faible dans le cas du potassium, mais élevé pour le sodium dépend du type d'anion occupant le site O3 (OH^- ou F^-) et de la présence ou non d'aluminium tétracoordonné.

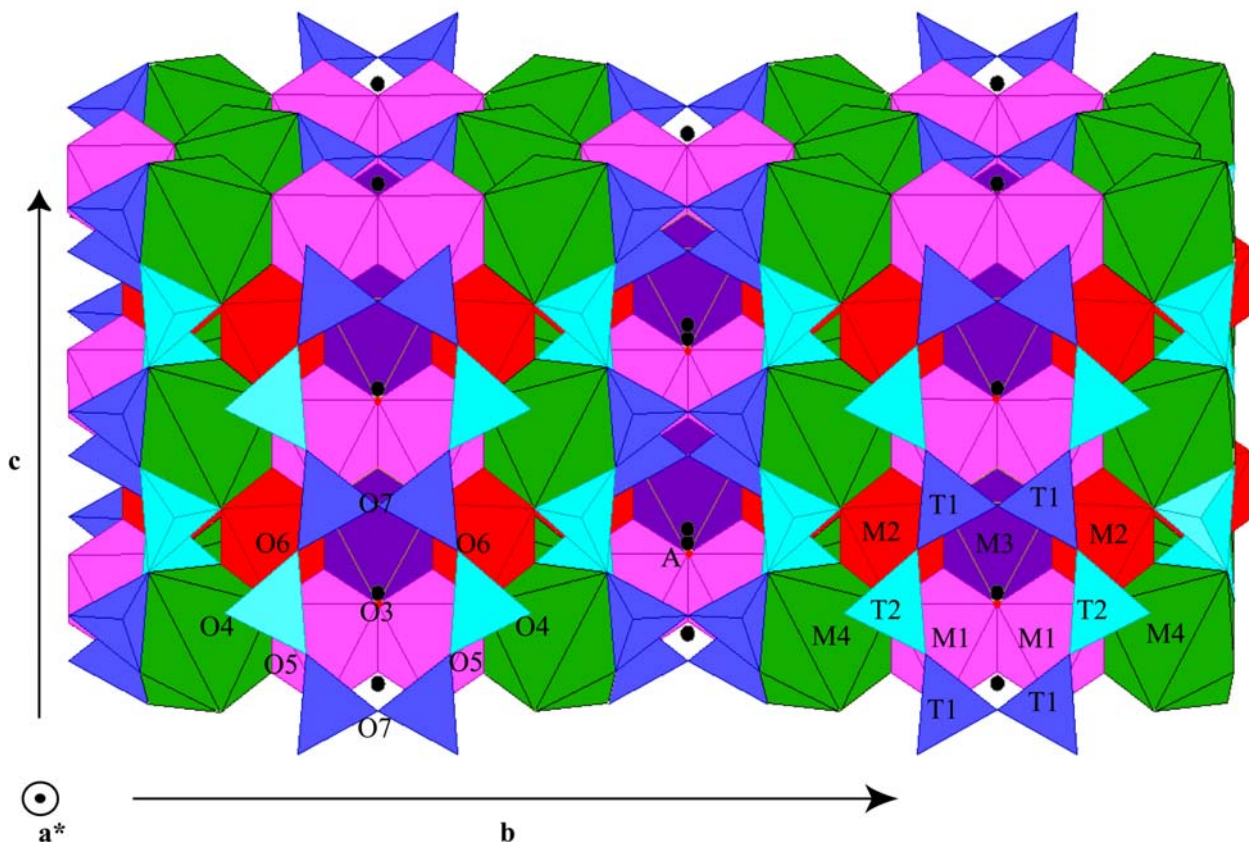


Figure 1 : Structure d'une amphibole projetée selon a^*

Selon **b**, les modules I sont liés par des antiprismes pseudo-cubiques, les sites M4 (Figure 2), de coordinence [8] très déformée, dans les amphiboles calciques et sodi-calciques de groupe spatial C2/m, dans les amphiboles ferro-mangano-magnésiennes, cette coordinence diminue à [6], pour les plus petits cations occupant ces sites (Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) et le groupe d'espace devient P2₁/m. La contribution des huit oxygènes à la compensation de charge du cation en site M4 est variable et a une influence sur la structure et la symétrie de l'amphibole. Cette transition est bien caractérisée et il apparaît que la présence de Mg en sites M4 la facilite. Les règles de nomenclature des amphiboles de Leake (1997) s'appuient essentiellement sur l'occupation du site M4. Dans la manganocummingtonite, $\square\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ou la dannemorite, $\square\text{Mn}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, le manganèse occupe essentiellement ce site.

Le module I est constitué des sites octaédriques internes (M1, M3) et des deux doubles chaînes de tétraèdres qui l'encadrent. Les sites M1 et M3 sont adjacents à quatre oxygènes et se partagent les deux sites O3 pouvant accueillir les anions O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , en positions cis, pour le site M1, et trans pour le site M3. Ces sites sont le plus souvent occupés par le magnésium, comme, par exemple, dans la trémolite ou le fer, dans l'actinote et les hornblendes en général. On a reconnu également la présence de l'aluminium dans ces sites, dans la pargasite (Della Ventura *et al.*, 1998), partagé avec le site M2. Les sites M2, assurent, avec les sites M4, la liaison entre les modules I. Les sites octaédriques M2 ne sont adjacents qu'à des anions O^{2-} , de même que les sites M4, pseudo-cubiques. Ces sites peuvent être occupés par des cations de différente nature, de charge variable du monovalent Li^+ (en M4) au tétravalent Ti^{4+} (en M2). Les cations fortement chargés, comme Al^{3+} et Ti^{4+} ont tendance, en coordinence octaédrique, à se fixer principalement en sites M2 en raison de leurs rayons ioniques $^{[6]}\text{Al}^{3+} = 0,535 \text{ \AA}$ et $^{[6]}\text{Ti}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}$.

Pour achever la description de la structure des amphiboles, on discerne sept types d'oxygènes (Figure 3):

- O5 et O6 : oxygènes pontants liant les tétraèdres T1 et T2 pour former une chaîne tétraédrique. L'angle O5-O6-O5 mesure la distorsion de la double chaîne de tétraèdres qui impose la géométrie du site A. Cet angle est de 180° pour les couronnes tétraédriques hexagonales régulières. Il atteint des valeurs de 160° dans le cas des clinoamphiboles où le site A acquiert une configuration ditrigonale.
- O7 : oxygène pontant liant les deux chaînes tétraédriques par les sites T1.
- O4 : oxygène basal, non-pontant, des tétraèdres T2, assure leur liaison avec les antiprismes cubiques M4 et les octaèdres M2.
- O1 et O2 : oxygènes apicaux, non-pontants, des tétraèdres T1 et T2 respectivement, assurant la liaison avec le ruban octaédrique.
- O3 : oxygène du groupement OH^- dans les amphiboles hydroxylées, il peut être remplacé par F^- (ou Cl^-). Il est lié aux cations occupant les deux octaèdres M1 et l'octaèdre M3. Lorsque le site O3 est occupé par un groupement hydroxyle, le dipôle OH pointe vers le site A (occupé, comme dans la richtérite par exemple, ou vacant, comme dans la trémolite), selon une direction parallèle à \mathbf{a}^* .

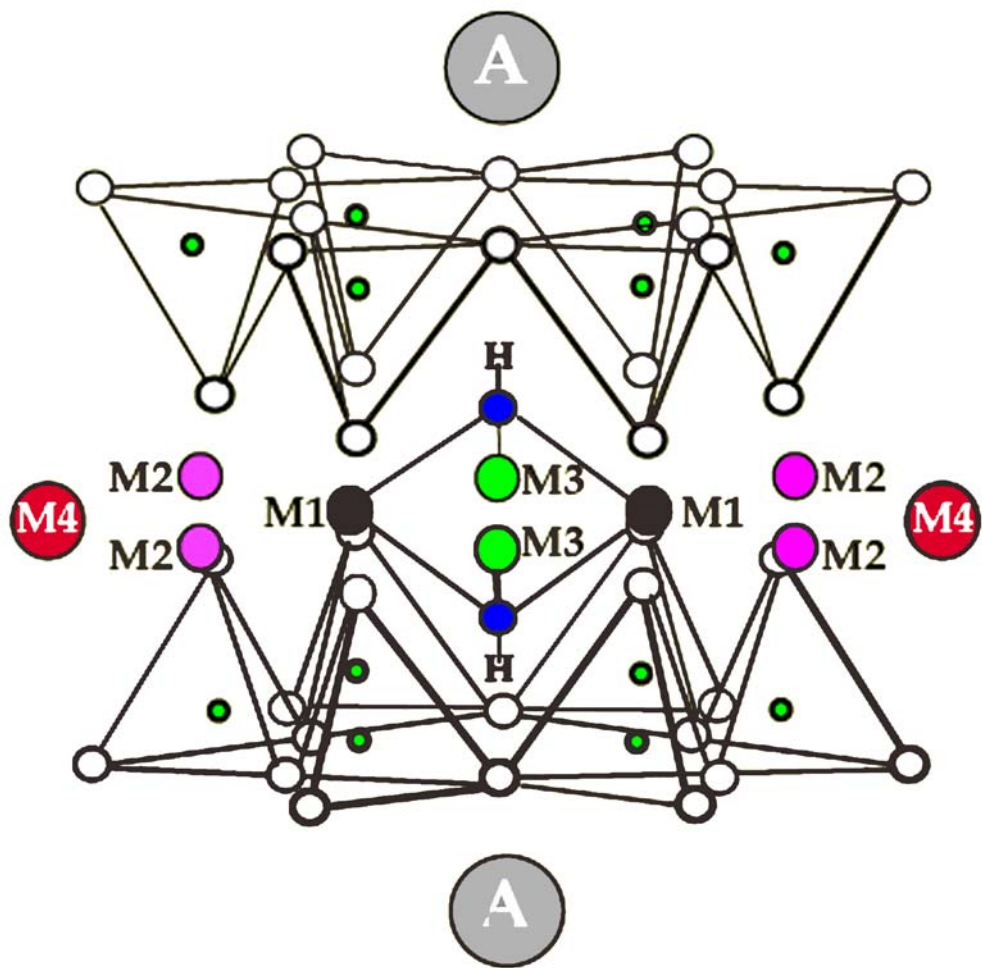


Figure 2 : Structure d'une amphibole, projetée selon l'axe c

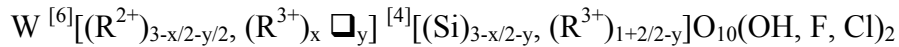
Rappels sur la structure des phyllosilicates 2:1

Les dénominations utilisées dans ce mémoire sont en accord avec les recommandations des commissions de l'IMA concernant les nomenclatures publiées pour les micas par Rieder *et al.* (1998).

Les micas et talc appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1. Ils sont caractérisés par un empilement de feuillets, succession de trois couches Tétraédrique - Octaédrique - Tétraédrique (appelé T-O-T ou 2:1) parallèle au plan de clivage (001), comme illustré dans la Figure 3. La charge du feuillet T-O-T induite par les substitutions cationiques hétérovalentes, en couche tétraédrique (remplacement Si = Al le plus souvent) ou octaédrique (création de sites vacants ou incorporation d'un élément de faible valence, comme le lithium) entraîne l'incorporation d'un cation interfoliaire compensateur, en général le potassium, assurant la neutralité de la charge du feuillet. Sans cation compensateur, interfoliaire, l'épaisseur du feuillet T-O-T, distance basale, est d'environ 9 Å, par exemple dans le talc. Dans les micas, en raison de la présence d'un cation interfoliaire, la distance basale augmente au-delà de 10 Å. La figure 4 montre une structure idéale de mica.

Les micas possèdent des compositions chimiques très variables, descriptibles en termes de solutions solides continues ou discontinues entre pôles de composition idéale. Elles se traduisent par une grande complexité structurale accompagnée de multiples déformations impliquant tous les sites.

La formule structurale des micas est donc complexe et peut s'écrire :



Où :

W	représente les cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+} , le plus souvent)
(R^{2+}) et (R^{3+})	représentent les cations divalents (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ...) et trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} ...)
x	taux de substitution de type Al-Tschermak
y	taux de substitution impliquant un constituant dioctaédrique tétrasilicique.

La couche T est constituée de tétraèdres liés par trois oxygènes pontants, dits basaux, les oxygènes O1 et O2, pour former un assemblage pseudohexagonal plan, créant une cavité au sein de laquelle s'insère le cation interfoliaire. Les oxygènes de chaque tétraèdres sont les oxygènes apicaux, les oxygènes O3, qui assurent les liens avec la couche octaédrique sous-jacente. On trouve principalement Si^{4+} , Al^{3+} , parfois Fe^{3+} et exceptionnellement Mg^{2+} et Be^{2+} en sites tétraédriques.

La couche octaédrique se compose de ces oxygènes apicaux et d'un autre type d'oxygène, les oxygènes O4, assurant la coordinence [6] des cations octaédriques. Les sites O4 sont en général protonés et forment des groupements hydroxyles qui peuvent être remplacés par F^- ou plus rarement par Cl^- . Ces sites, lorsqu'ils sont occupés par un oxygène, peuvent également être dépourvus de proton, soit par oxydation post-cristallisation, comme dans les oxy-biotites, soit en raison de la présence d'un élément hexacoordonné, de valence élevée, comme le manganèse trivalent, ou parfois le titane.

Ces sites O4 se situent approximativement dans le même plan que les oxygènes apicaux et sont adjacents à trois octaèdres. Deux types de sites octaédriques sont distingués en fonction de la disposition des anions monovalents OH^- et/ou des F^- , Cl^- . Le site M1 où les O4 sont placés sur une diagonale de l'octaèdre en position « trans » et les sites M2 où les O4 se situent sur une arête, en position « cis ». Le cation en site M1 est dans le miroir alors que les sites M2 sont doublés par la symétrie locale. En fonction de l'occupation des sites octaédriques, on distingue les micas trioctaédriques, avec les trois sites octaédriques occupés, des micas dioctaédriques possédant deux tiers des sites occupés, le plus souvent les sites M2 alors que le troisième site, M1, dans la plupart des cas, est vacant.

Les biotites sont des micas trioctaédriques, dont la formule structurale simplifiée est : $K(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$. Tous les sites octaédriques sont occupés par du magnésium dans le cas de la phlogopite ou du fer dans l'annite, mais aussi par d'autres cations en teneurs plus ou moins importantes tels que Al^{3+} (eastonite, sidérophylite), Li^+ (lépidolites), Ti^{4+} (phlogopites), Mn^{2+} , Zn^{2+} (hendricksite), Co^{2+} , Ni^{2+} ...

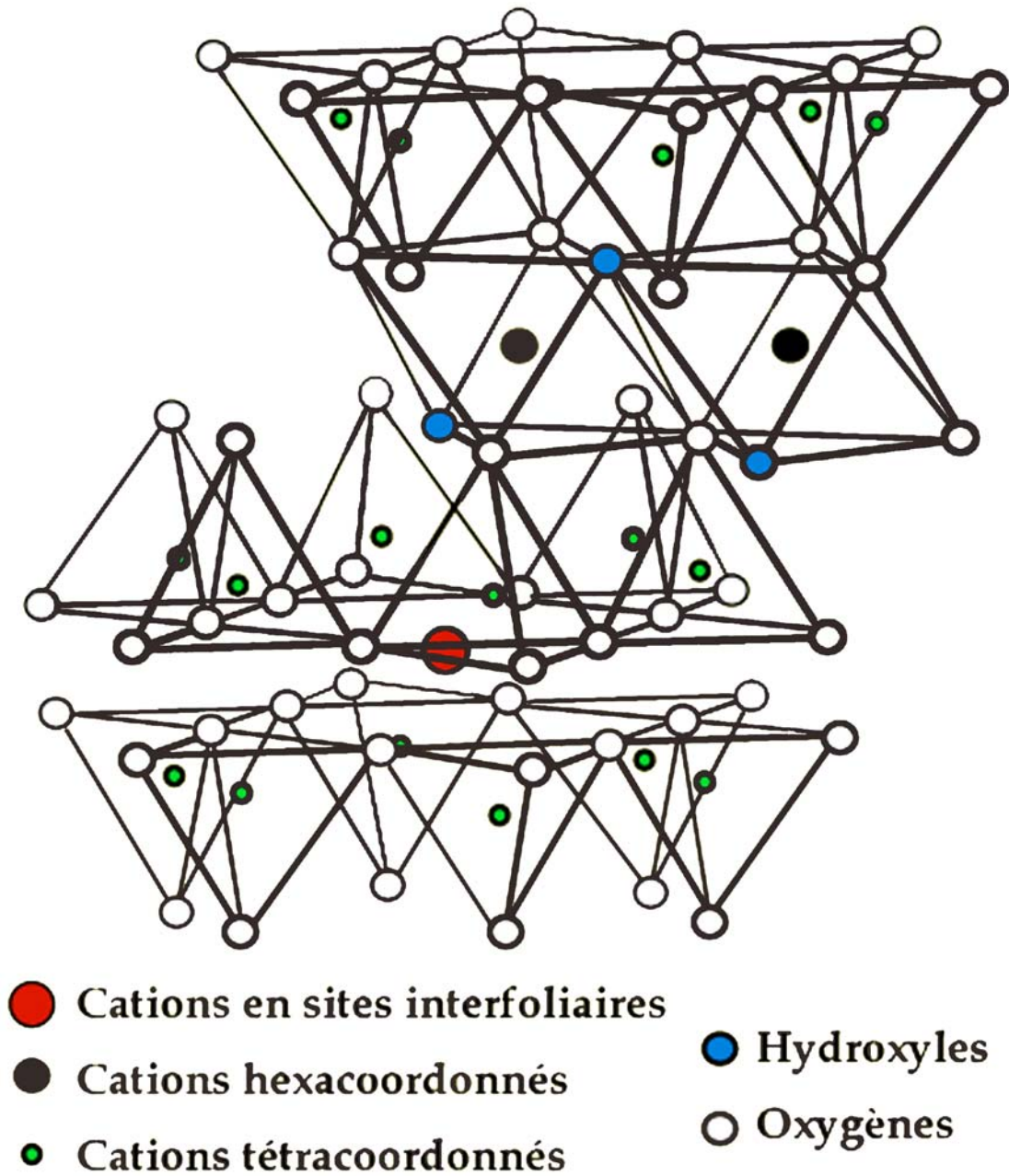


Figure 3 : Représentation spatiale d'un feuillet de phyllosilicate 2:1, modifié d'après Grim (1968)

Synthèse bibliographique

Pour mieux comprendre ce travail, inclus dans une vaste étude initiée avec les Thèses de Della Ventura (1992) et Sergent (1999) sur les amphiboles, il convient de se référer aux quelques travaux menés sur des sujets proches. Dans les richtérites sodi-potassiques de synthèse, Della Ventura a traité du comportement de Ti et des éléments de transition (Co et Ni), alors que Sergent s'est intéressé plutôt aux relations entre le fer en sites octaédriques et le titane tétracoordonné. Outre ceux-ci, il est utile de consulter les travaux antérieurs sur les amphiboles et les micas et les données concernant le manganèse dans les silicates ferro-magnésiens en général.

Il existe des ouvrages généraux sur les amphiboles, particulièrement l'ouvrage en deux volumes édité par la Mineralogical Society of America (1981 et 1982) dans la collection des Reviews in Mineralogy (Vol. 9A et 9B). Le volume 9A traite la cristallographie, la minéralogie et la pétrologie des amphiboles et autres pyriboles hydratées. Le volume 9B concerne la pétrologie et les relations de phases des amphiboles. On doit également consulter la publication de Hawthorne (1983) qui regroupe des données sur les amphiboles de synthèses et leur cristallographie.

Peu d'articles sont parus concernant la cristallographie du manganèse dans les amphiboles.

Reece *et al.* (2000) ont étudié la structure d'une manganocummingtonite naturelle et son évolution en fonction de la température.

Oberti *et al.* (1993 et 1997) ont analysé le comportement du manganèse sur l'ensemble des sites octaédriques des richtérites naturelles, des edenites et des pargasites fluorées synthétiques. Le manganèse semble s'ordonner préférentiellement dans le site M2, puis dans les sites M4.

Holstham (1992) a synthétisé des richtérites à manganèse où le cation entre en sites M1 et M2 jusqu'à Mn_2 par unité formulaire. Il est montré que la structure de l'amphibole ne s'accommode pas de trois Mn^{2+} autour du groupement OH.

Ghose et Hexiong (1989) ont étudié la distribution Mg - Mn dans une manganocummingtonite naturelle où le manganèse s'ordonne préférentiellement en site M4 avant d'entrer en sites M2.

Maresch et Czank (1983) ont effectué la première étude le long du joint cummingtonite - manganocummingtonite de synthèse.

Klein et Ito (1968) ont observé la corrélation positive entre manganèse et zinc dans les amphiboles, des skarns du Franklin furnace au New Jersey. Cette association a été retrouvée dans la hendricksite, un mica (Robert et Gaspérin, 1985).

Protocoles expérimentaux et techniques analytiques

1- Produits de départ

Pour chaque expérience, le choix du matériau de départ s'avère déterminant pour obtenir un bon rendement final (Holloway & Wood, 1988). Les produits de départ peuvent être naturels, synthétiques ou un mélange des deux. Le matériel de départ le plus approprié s'avère être un gel silicaté.

Les synthèses réalisées nécessitent un matériau de départ respectant la stœchiométrie (vérification de la conservation des masses par pesée) du système souhaité et possédant une bonne cinétique de réaction. Un gel silicaté répond à ces conditions car il permet la synthèse de minéraux bien cristallisés en des temps relativement courts allant d'une semaine à dix jours, dans les conditions de ce travail.

Les gels silicatés sont des matériaux amorphes et homogènes. Ils ont été préparés selon la méthode de Hamilton et Henderson (1968) à partir du calcul des proportions d'oxydes dans la composition du minéral souhaité. Cette méthode consiste à faire précipiter en milieu basique les carbonates et nitrates, sources des éléments formant le gel. Dans un bécher en téflon, le manganèse est incorporé sous sa forme métallique, attaqué par de l'acide nitrique. Les cations alcalins et alcalino-terreux (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , ...) sont introduits sous forme de carbonates (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , $CaCO_3$...) et sont également attaqués par l'acide nitrique. Les autres cations (Mg, Al...) ont été introduits sous forme de solutions titrées de nitrates. La silice a été ajoutée par un composé organique, le tétraéthylorthosilicate (TEOS), de formule $(C_2H_5O)_4Si$. L'éthanol préalablement ajouté dans la solution aqueuse rend soluble le TEOS dans la solution de nitrates. La solution obtenue a ensuite été précipitée par l'ammoniaque. Le précipité a été gardé couvert pendant 24 heures, puis séché jusqu'à 200°C. Il a ensuite été transvasé dans un bécher en silice et calciné progressivement jusqu'à 600°C. Le séchage a permis d'éliminer l'eau et les molécules organiques résiduelles. La calcination

décompose les nitrates en oxydes. Le gel obtenu a été broyé et conservé dans un flacon hermétique. La stœchiométrie de ces gels est remarquable, avec des écarts observés de l'ordre du pourcent.

Des gels ont été préparés pour chaque pôles des séries étudiées. Les compositions intermédiaires ont été obtenues par mélange mécanique des gels de ces pôles, sous forme anhydre. Pour chaque synthèse, les gels ont été introduits, avec 15 % en poids d'eau distillée, dans des tubes en or, d'épaisseur 0,2 mm, de diamètre 5 mm et de longueur 30 mm, soudés à l'arc.

Le tableau suivant présente les compositions préparées dans le cadre de cette thèse, chacune devant permettre la synthèse des minéraux correspondant :

Les amphiboles	Formules chimiques des gels
Richtérite	$\text{Na}(\text{Na,Ca})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Mn-richtérite	$\text{Na}(\text{Na,Mn})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Richtérite à manganèse	$\text{Na}(\text{Na,Ca})\text{Mn}_5\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Richtérite à zinc	$\text{Na}(\text{Na,Ca})\text{Zn}_5\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Trémolite	$\square\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Manganocummingtonite	$\square\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Cummingtonite	$\square\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Ungarettiite	$\text{Na}(\text{NaNa})(\text{Mn}^{2+}_2\text{Mn}^{3+}_3)\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}^{2-}_2$
Al-Kozulite	$\text{Na}(\text{NaNa})\text{Mn}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{23}$
Fe-Kozulite	$\text{Na}(\text{NaNa})\text{Mn}_4\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Kornite	$\text{Na}(\text{NaNa})(\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}_2\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{23}$
Les phyllosilicates 2:1 (talc et micas)	
Talc	$\square\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}$
Talc à manganèse	$\square\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}$
Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{11}$
Phlogopite à manganèse	$\text{KMn}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{11}$
Phlogopite à zinc	$\text{KZn}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{11}$
Clintonite	$\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{SiAl}_3)\text{O}_{11}$
Mn-Clintonite	$\text{Mn}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{SiAl}_3)\text{O}_{11}$
Norrishite	$\text{K}(\text{LiMn}^{3+}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{O}^{2-}_2$

Tableau 2 : Nom et formule chimique des composés préparés au cours de cette étude.

2- Méthodes de synthèse hydrothermale

Toutes les synthèses ont été effectuées sous conditions hydrothermales dans les autoclaves disponibles à l'ISTO d'Orléans. Plusieurs types d'équipements ont été utilisés au laboratoire et en faisant appel à des équipements extérieurs.

2-a Autoclaves à joint froid

Les autoclaves à joint froid utilisés au cours de cette Thèse sont de type Tuttle (Kerrick, 1987), en alliage à base de nickel ($\approx 99\%$), opérant en position verticale. Leurs conditions maximales d'utilisations sont de 800°C et 2kbars. L'ajout d'un tampon solide dans le corps de l'autoclave, autour des capsules, permet d'imposer localement au système des conditions de fugacité d'oxygène différentes de celles qu'impose l'alliage constitutif de

l'autoclave. Ces assemblages tampons sont contrôlés à la fin de chaque expérience par DRX. Sans ajout de tampon solide, la fugacité intrinsèque est proche de celle qu'imposerait un assemblage Nickel – Oxyde de Nickel. Le contrôle de la température est réalisé avec un thermocouple gainé introduit dans le corps de l'autoclave, la précision des mesures est de l'ordre de 10°C (Papin *et al.*, 1997 ; Robert *et al.*, 1989). En retirant le corps de l'autoclave du four et en le balayant par un flux d'air comprimé, on obtient le refroidissement le plus rapide (Pokrovski, comm. pers.). La pression est contrôlée à l'aide d'un baromètre de type Bourdon ayant une précision de +/- 20 bars.

2-b Autoclaves à chauffage interne

Ce sont les autoclaves les plus fiables pour reproduire les conditions de température et de pression de la croûte moyenne et du manteau supérieur. Il existe une grande variété d'autoclaves à chauffage interne et un bon récapitulatif en est présentée par Lofgren (1982).

Le laboratoire d'Orléans est équipé de deux autoclaves à chauffage interne, le "Basset" qui peut atteindre 1400°C et 10kbar (Roux *et al.*, 1994) avec une capacité intrinsèque redox voisine de NNO+3 (Schmidt *et al.*, 1997) et le "Gros-Bleu" qui peut être équipé d'une membrane de Shaw jusqu'à 1000°C avec possibilité de trempe rapide (Roux et Lefèvre, 1995 ; Scaillet *et al.*, 1992). Les limites supérieures du "Gros-Bleu", en température et en pression sont de 1200°C et 4 kbars avec une capacité intrinsèque redox proche de NNO+2, d'après les contrôles effectués avec la membrane de Shaw, sans apport d'hydrogène au système.

Le vecteur de pression utilisé est l'argon, pressurisé par trois pompes successives. La température dans les autoclaves est contrôlée par des thermocouples gainés, de type K, placés au sommet, au milieu et à la base de la zone chaude. Ces thermocouples ont été calibrés par rapport au point de fusion de NaCl. La précision sur la mesure de température et sur son gradient dans la zone chaude est de 5°C (Scaillet et Evans, 1999).

La trempe est réalisée en coupant l'alimentation du four, ce qui produit une chute de température de 100°C/min qui s'amortit en se rapprochant de la température ambiante.

Pour obtenir des détails complémentaires sur les différentes techniques de synthèse par voie hydrothermale, il est suggéré de consulter la Thèse de Iezzi (en cours).

2-c Contrôle de la fugacité d'oxygène

Dans les autoclaves à joint froid, des tampons solides ont été utilisés pour imposer les conditions d'oxydo-réduction. A 700°C et 1 kbar, les fugacités d'oxygène correspondent aux assemblages suivants :

- Magnétite - Wustite (noté MW) pour les conditions réductrices ; $\log f_{O_2} = -20,5$
- Nickel - Oxyde de Nickel (NNO) pour les conditions intermédiaires ; $\log f_{O_2} = -16,5$
- Hématite - Magnétite (HM) pour les conditions oxydantes ; $\log f_{O_2} = -11,2$

La figure 4 montre les conditions d'oxydo-réduction imposées par ces tampons en fonction de la température.

Dans les autoclaves à chauffage interne, la fugacité d'oxygène a été imposée par injection mesurée d'hydrogène dans la chambre de réaction et contrôlée à l'aide d'une membrane de Shaw.

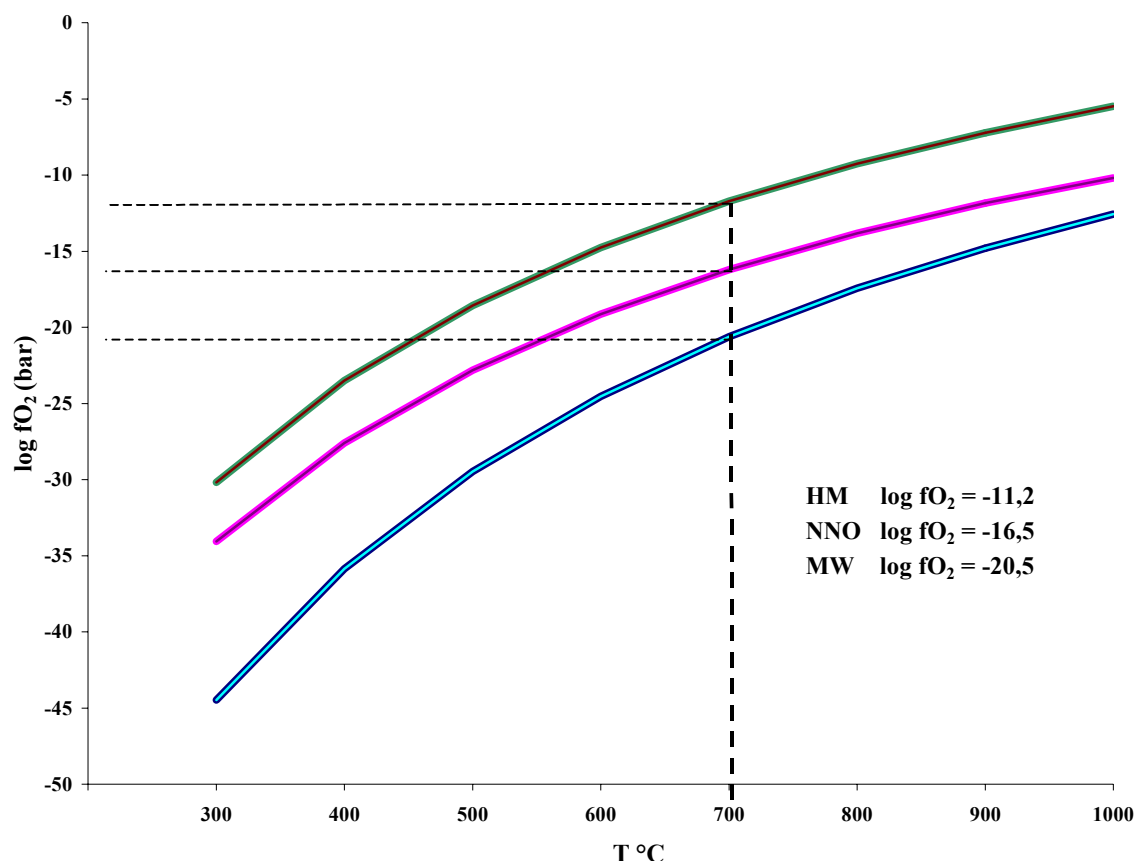


Figure 4 : Evolution de la fugacité d'oxygène en fonction de la température (d'après Eugster & Wones, 1962).

3- Diffraction des Rayons X

3-a Diffraction des rayons X sur poudre : acquisition et traitement

Les enregistrements ont été effectués sur un appareil de type Nonius-Siemens avec une géométrie Bragg-Brentano, en θ - 2θ . Le diffractomètre est muni d'un tube à anticathode de cuivre ($CuK\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) et fonctionne de façon optimale avec une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. Ce faisceau traverse un filtre de Ni, placé à 1 mm du tube de rayons X, qui permet d'absorber la plupart du rayonnement $K\beta$. Après irradiation de l'échantillon, l'ensemble des raies diffractées par les cristallites en position de Bragg est recueilli par un détecteur à scintillation, placé derrière une fente de réception de 0,2 mm. Les diagrammes X ont été obtenus par enregistrement pas à pas, avec un pas de $0,025^{\circ}$ et 5 secondes de temps de comptage par pas, au minimum.

Toutes les paragenèses exprimées dans cette étude ont été déduites des résultats des analyses par diffraction des rayons X. Les minéraux en quantités mineures seront notés entre parenthèses (mineur) et ceux en traces entre doubles parenthèses ((trace)).

Les affinements des paramètres de maille ont été effectués à l'aide des logiciels "Prolix" (Barbet *et al.*, 1992) et "U_Fit" (Evain, 1992) développés à l'IMN (Institut des Matériaux) de Nantes. Le logiciel "Prolix" simule les positions et l'intensité des pics du diffractogramme X et propose une liste des positions et intensités des pics. Cette liste est reprise par le programme "U_Fit" qui indexe les pics dans le groupe spatial correspondant au minéral synthétisé, C2/m pour la plupart des amphiboles et des micas.

Les travaux en vue d'un affinement par la méthode de Rietveld ont été menés à l'IMN de Nantes en collaboration avec Philippe Deniard et à l'ISTO d'Orléans en collaboration avec Charles-Henri Pons. Cette méthode, mise au point en 1967 par Rietveld, est fondée sur l'analyse complète d'un diagramme de diffraction de neutrons et a été appliquée dix ans plus tard aux diagrammes de diffraction des rayons X (Khattak & Cox, 1977 ; Young *et al.*, 1977). Pour cette étude, les enregistrements ont été réalisés sur un diffractomètre INEL CPS120, équipé d'un tube à anticathode de cuivre, avec une intensité de 40 mA et une tension de 28 kV. Le montage est muni d'un détecteur courbe à gaz.

La préparation de l'échantillon dont on souhaite caractériser la structure, requiert un soin particulier. Après broyage, l'échantillon est tamisé à 50 μm et inséré dans un capillaire de diamètre 0,1 mm. D'un point de vue instrumental, la précision des positions des raies et des intensités mesurées dépend de la qualité du rapport signal / bruit de l'enregistrement, le temps de comptage optimisant ce rapport a été fixé à 12 heures. Les structures ont été affinées à l'aide du logiciel Rietica 1.71 (Howard & Hunter, 1997). L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre), les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres d'agitation thermique). L'intensité calculée pour un point i est déterminée par la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point, le programme d'affinement minimise le résidu (soustraction du diagramme calculé au diagramme observé) :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=1}^{k_2} j_{\Phi k} \cdot L_{p_{\Phi k}} \cdot O_{\Phi k} \cdot M |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k}$$

où y_{ci} est l'intensité calculée du diagramme de diffraction des rayons X
 y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$
 S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase
 j_k est le facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion
 L_{p_k} est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X)
 O_k est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle, c'est-à-dire de l'écart de la distribution des cristallites de l'échantillon par rapport à une distribution d'orientations aléatoire
 M est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro-absorption
 $|F_{\Phi k}|$ est le facteur de structure, incluant la contribution de l'agitation thermique des atomes
 $\Omega_{i\Phi k}$ décrit la fonction de profil des pics qui approxime les effets des paramètres instrumentaux et, le cas échéant, de l'échantillon

Pour parvenir à l'affinement correct d'une structure, il est nécessaire de ne pas libérer simultanément tous les paramètres, certains affectent fortement le résidu. Ils doivent donc être affinés en premier. Ceux contribuant moins voir faiblement doivent être affinés dans les derniers stades de l'analyse. La séquence suivante peut varier mais constitue une bonne indication sur la façon de procéder :

- 1- Définir le fond continu ou affiner les premiers termes du polynôme le modélisant
- 2- Ajuster les paramètres de maille
- 3- Affiner les paramètres de la fonction de profil des pics (U, V, W, X, Y, Z)
- 4- Affiner les paramètres d'asymétrie de pic
- 5- Libérer le facteur d'échelle (fixé à 10^{-3} au départ)

- 6- Affiner les positions atomiques
- 7- Affiner les taux d'occupation des sites
- 8- Affiner les facteurs d'agitation thermique

A la fin de l'affinement, il convient de vérifier sa fiabilité. Un examen soigneux de la courbe différence ($y_i - y_{ci}$) en fonction de 2θ permet de détecter les erreurs systématiques. Cependant, plusieurs mesures du résidu reflètent, par le biais du calcul de facteurs de confiance R, la pertinence du résultat. Ceux-ci permettent la mesure de l'accord entre les observations et le modèle calculé tout au long de l'affinement (Hill & Fischer, 1990). Les facteurs les plus couramment utilisés sont celui de profil (R_p), celui de profil pondéré (R_{wp}) et celui de Bragg (R_{Bragg}).

3-b Diffraction des Rayons X sur monocristal

A partir d'un cristal de dimension $0,20 \times 0,03 \times 0,03$ mm, il a été possible d'effectuer un enregistrement de diffraction des Rayons X sur monocristal. Seuls les cristaux de ungarettiite synthétique se sont révélés de taille suffisamment grande pour permettre d'accéder à cette méthode. Les données ont été collectées au CNR-CSCC de Pavie (Italie). L'enregistrement a été réalisé à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker AXS D8 équipé d'un monochromateur en graphite permettant de sélectionner la Mo K α X-radiation (MoK α = 0,7107 Å) et d'un détecteur Smart Apex CCD fonctionnant avec du graphite monochromatisé. Les conditions optimales de fonctionnement du tube sont 55kV fonctionnant avec du graphite monochromatisé Mo K α X-radiation (MoK α = 0,7107 Å). Les conditions optimales de fonctionnement du tube sont 55kV et 30mA. 3600 images, de résolution 512×512 pixels par image ont été enregistrées en 4 mesures angulaires de rotation ω de 180° à différentes valeurs (0° , 90° , 180° , 270°) en utilisant le logiciel SMART version 5.55 (®Bruker AXS). Chaque image a été enregistrée en 5 s par pas avec un incrément angulaire ω de $0,2^\circ$. Le logiciel SAINT+ version 6.02 (®Bruker AXS) a été utilisé pour intégrer les données. Les intensités ont été corrigées au moyen du logiciel SADABS version 2.03 (®Bruker AXS), qui exploite les dernières données disponibles dans le système CCD. Les valeurs des paramètres de maille ont été obtenues par affinement par moindres carrés des positions de 1900 réflexions dans le domaine angulaire θ de $2-33^\circ$.

Le logiciel Lazy Pulverix - PlotLP est utilisé pour l'affinement de la structure (Farrugia, 1999). La procédure d'affinement est décrite par Oberti *et al.* (1992) et Hawthorne *et al.* (1995). Les sites octaédriques M ont été affinés indépendamment pour vérifier leur composition dans une première étape puis ils ont été fixés avec Mn en sites M1, M2 et M3 et Na en site M4.

4- Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

4-a Appareillage

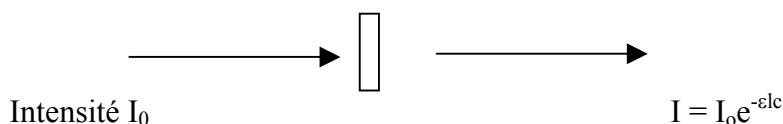
Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil Nicolet Magna-IR 760. Il est équipé d'une séparatrice en KBr, appropriée pour le domaine étudié et d'un balayage à air sec avec un débit de 35 à 40 litres par minute permettant de limiter les perturbations dues à l'humidité atmosphérique. La source EVER-GLOTM du rayonnement infrarouge est constituée de type de Global (carbure de silicium) chauffé. Le rayonnement infrarouge étant invisible, un faisceau laser matérialise sa trajectoire.

Le spectromètre infrarouge mesure les interactions entre un rayonnement infrarouge excitant un échantillon. Il s'agit du mode de vibration, donné sous forme de nombre d'ondes.

L'échantillon absorbe une partie du rayonnement incident. Le signal transmis est analysé par le détecteur et traité mathématiquement par une transformée de Fourier. Le spectre final représente alors l'amplitude de chacune des absorptions en fonction de leurs nombres d'ondes.

L'absorbance, en spectrométrie infrarouge, répond à la Loi de Lambert-Beer :

Rayonnement incident Echantillon



$$\ln(I_0/I) = \epsilon lc$$

où : ϵ = coefficient d'extinction molaire

l = épaisseur de l'échantillon

c = concentration de l'échantillon dans la pastille

Le spectromètre est géré par le logiciel OMNIC (version 3.1a, fonctionnant sous Windows 95). Ce logiciel permet de contrôler les paramètres d'acquisitions d'un spectre (trajet du faisceau, nombre de balayages, résolution, correction H₂O et CO₂). Les spectres ont été enregistrés en absorbance (transmission⁻¹) avec une correction H₂O et CO₂, pour une résolution de 2 cm⁻¹ et un cumul de 50 balayages.

4-b Préparation des échantillons

Les échantillons ont été dilués, par broyage, dans une matrice de KBr, puis séchés à l'étuve pendant 12 heures, pour éliminer au maximum l'eau adsorbée par l'échantillon et l'humidité résiduelle du KBr. Les vibrations du dipôle K-Br, qui relèvent du domaine de l'infrarouge lointain (<300 cm⁻¹), ne perturbent pas les régions de vibrations qui nous intéressent. Avant l'enregistrement, le mélange a été pressé à 10 tonnes pendant une minute pour former une pastille de 150 mg.

La proportion d'échantillon dans une pastille idéale a été choisie de sorte que l'absorbance maximale du spectre ne dépasse pas 1. Lorsque la concentration est trop importante, le détecteur du spectre sature et les sommets des pics présentent de nombreuses oscillations. En fonction du domaine de vibration étudié et de la nature de l'échantillon, la concentration de la pastille en échantillon doit être adaptée.

De façon générale, dans les silicates hydroxylés, deux domaines d'observation ont été privilégiés. Le domaine de vibration des groupements hydroxyles, de 3800 à 3200 cm⁻¹ est source d'information sur l'environnement proche des groupements hydroxyles (octaèdres M1,3, site A, sites M4). Les pastilles ont été préparées avec 5% en poids d'échantillon pour les amphiboles et 4% pour les micas. Le second domaine est celui des vibrations du réseau silicaté dans la gamme de nombres d'ondes comprise entre 1200 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Une concentration de 0,2 à 0,4 % en poids d'échantillon par pastille est appropriée.

4-c Traitement des données

Le spectre en absorbance permet de traiter les intensités (surfaces des pics) représentatives de la proportion d'environnements de même type. Ces spectres peuvent être décomposés en fonction des sources des vibrations de différentes origines. Les décompositions ont été effectuées à l'aide du programme SPC, développé au laboratoire

(Roux & Volfinger, 1996). Chaque bande de décomposition est définie par sa position, sa largeur à mi-hauteur, son intensité et sa proportion Gaussienne - Lorenztienne. Ces paramètres peuvent être fixés ou laissés libres. Les surfaces sont ensuite utilisées pour calculer la proportion de chaque composante vibrationnelle du spectre.

5- Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge lointain, IRL (250 - 20 cm^{-1})

Le spectromètre Bruker IFS 113V à transformée de Fourier du Laboratoire des Sciences du Sol de l'INRA à Versailles a permis d'obtenir des spectres dans l'infrarouge lointain. La source infrarouge est une lampe à mercure. L'interféromètre de Genzel de cet appareil est équipé d'une séparatrice en Mylar. Chaque séparatrice est spécifique d'une région spectrale. Les séparatrices de 12 et 23 μm couvrent le domaine 250 à 20 cm^{-1} . Le détecteur recevant le rayonnement transmis par l'échantillon est un détecteur pyroélectrique DTGS (Deutérate TriGlycérine Sulfate). L'ensemble du spectromètre est maintenu sous vide primaire.

On mélange 10 mg d'échantillon avec 30 mg de polyéthylène tamisé à 30 μm pour former une pastille. Les meilleures conditions d'enregistrement des spectres requièrent 300 balayages et permettent d'atteindre une résolution de 2 cm^{-1} .

6- Micro-spectrométrie Raman

Le microscope pétrographique OlympusTM relié à un spectromètre confocal Dilorm XY doté d'un pré-monochromateur et d'un détecteur CCD WrightTM, a permis l'acquisition de spectres sous la responsabilité de Jean-Michel Bény à l'ISTO d'Orléans. La puissance de la source laser (Ar ionisé, $\lambda = 514,532 \text{ nm}$) peut varier de 25 à 100 mW. L'objectif utilisé grossit 100 fois et permet une bonne sélection optique des cristaux (de taille jusqu'à micrométrique). La durée des acquisitions varie de 60 à 1200 s avec une résolution nominale de 2 cm^{-1} .

La spectrométrie Raman, avec des phénomènes physiques différents, apporte le même type d'informations que la spectrométrie infrarouge. Ici, l'irradiation du matériau par un laser monochromatique, généralement dans la gamme des longueurs d'ondes du spectre visible, provoque les vibrations dipolaires. Contrairement à l'infrarouge, les modes de vibrations symétriques donnent une meilleure réponse que les vibrations anti-symétriques (McMillan & Hofmeister, 1998).

Les analyses ont été effectuées à partir des poudres synthétisées, déposées sur une lame de verre. Après repérage, il a été possible de caractériser in-situ des cristaux micrométriques. Les différents cristaux analysés ont été orientés successivement de façon parallèle puis perpendiculaire à l'axe *c* (sens de l'élongation du cristal, dans le cas des amphiboles). Ceci permet, grâce à la polarisation du laser, d'obtenir des informations bidimensionnelles (Wang *et al.*, 1988a & b).

7- Microsonde Electronique

La microsonde utilisée est une Cameca SX50 en service commun à Orléans au BRGM, au CNRS et à l'Université. Les analyses ont été effectuées avec une intensité de 6 nA et une tension de 15 kV avec un temps de comptage de 10 s sur chaque pic. Le manganèse présent parfois sous deux états de valence différents dans les amphiboles oblige à effectuer un calcul des rapport $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, dérivé de l'analyse totale du composé (Schumacher, 1997). Toutefois, ce calcul ne permet pas de le déterminer avec une grande précision.

Les mesures ont été effectuées sur les raies $K\alpha$ de chacun des éléments.

Les échantillons ont été enduits dans une pastille de résine, sans être broyés. Cette pastille a été polie sur disque de poudre diamantée ayant une granulométrie allant jusqu'à 1 μm . Ceci permet d'obtenir des agrégats de cristallites enrobés et atténue l'effet de leur faible taille, parfois inférieure aux dimensions du faisceau de la sonde ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

Les standards choisis pour chaque élément sont :

Standard	Formule	Elément analysé
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Na et Si
Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Mg
Corindon	Al_2O_3	Al
Orthose	KAlSi_3O_8	K
Andratite	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	Ca
Pyrophanite	MnTiO_3	Mn

Tableau 3 : Standards utilisés pour les analyses à la microsonde électronique

8- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans le cadre de cette étude, l'acquisition d'images MEB s'avère indispensable. Les dimensions de la plupart des cristaux d'amphiboles synthétiques sont inférieures à 1 μm , ce qui rend délicates et insuffisantes les analyses par microsonde qui ne bouclent pas en stoechiométrie. Le couplage MEB/DRX sur poudre permet de déterminer, semi-quantitativement, la composition chimique des phases synthétisées (Graham *et al.*, 1989).

Le microscope électronique à balayage utilisé est celui de l'ESEM. Il s'agit d'un Jeol Winsem JSM 6400, fonctionnant sous des tensions de 20 à 30 kV et des intensités de faisceau de 20 à 25 nA. Il a permis d'effectuer des analyses qualitatives et des examens morphologique. Quelques analyses en dispersion d'énergie (EDS), semi-quantitatives, ont également été réalisées. Ces analyses concernent la même gamme d'éléments que la microsonde électronique mais avec beaucoup moins de précision. Elles ont été réalisées sur les échantillons trop petits pour être analysés correctement par la microsonde électronique.

9- Mesures de réflectance

Les mesures de réflectance ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) par Yves Moëlo. Le laboratoire est équipé d'un système Leitz comprenant un microscope métallographique DM RXP couplé à un spectrophotomètre MPV. Les mesures ont été réalisées de 400 à 800 nm. La sensibilité du spectrophotomètre décroît rapidement avant 450 nm et au-delà de 700 nm, ce qui induit des fluctuations erratiques sur les mesures.

10- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

La technique d'analyse X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), plus communément appelée Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) permet d'effectuer une caractérisation chimique de la surface d'un solide. Ces analyses de surface ont été effectuées à l'ESEM d'Orléans sous la responsabilité de Patrick Baillif. Les mesures par ESCA se font à partir de l'irradiation de la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X monoénergétique qui entraîne l'émission d'électrons caractérisés par leur énergie cinétique. Il s'agit de photo-électrons (émis lors d'un processus photoélectrique) et d'électrons Auger (dont

l'émission permet le retour à la stabilité énergétique). Dans notre cas, la radiation Mg K α (1356,6 eV) a été utilisée comme source excitatrice. Les spectres obtenus représentent le nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. Tous les éléments sont caractérisés par un spectre élémentaire. Chaque pic du spectre reflète ensuite la somme des pics élémentaires de chacun des éléments du constituant. La position des pics de photo-électrons caractérise la nature de l'élément chimique, son état d'oxydation et son environnement local.

Une surface de 1 à 10 μm^2 du solide est irradiée.

L'appareil utilisé a une résolution énergétique de 0,2 eV.

D'après la formule de Rutherford (1914) : $E_C = h\nu - E_L$

E_C : énergie cinétique de l'électron

E_L : énergie de liaison de l'électron

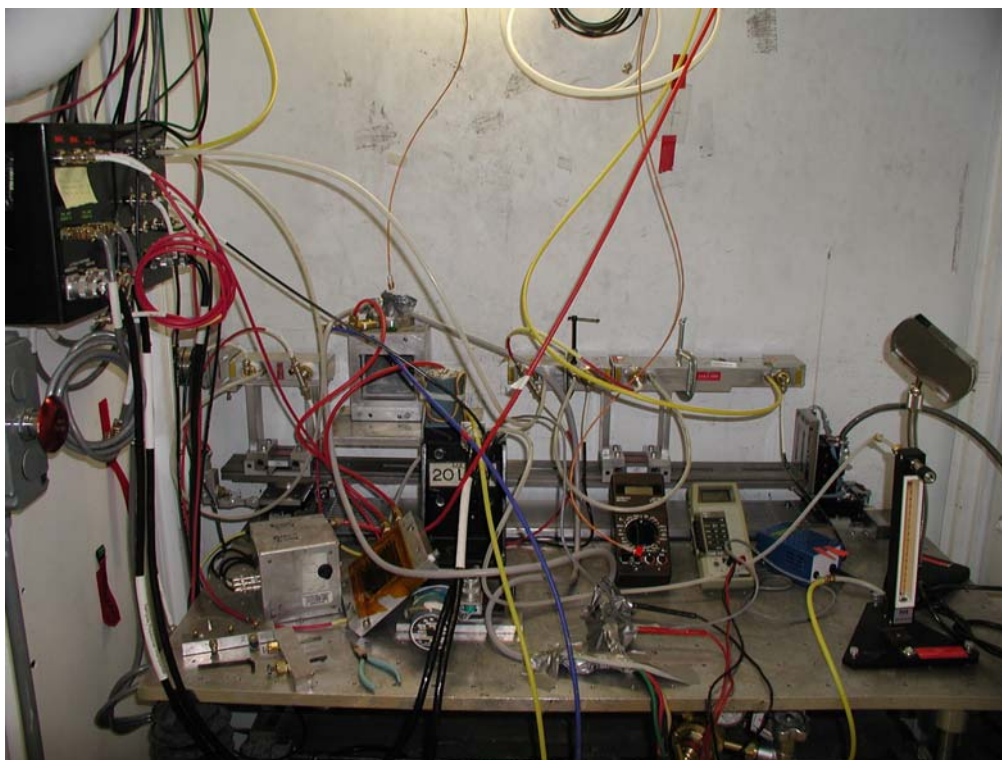
Le standard interne utilisé est le pic du carbone toujours présent et dont la position est parfaitement connue (l'énergie de liaison, E_L , C1s = 284,6 eV).

MnO, commercialisé par Aldrich, a été utilisé comme référence pour Mn²⁺ et la bixbyite synthétique Mn₂O₃ pour Mn³⁺.

11- Spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Les expériences EXAFS ont été réalisées par François Farges au SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory) (Californie, USA) dont le montage est partiellement représenté sur la photographie 1 (le synchrotron, la ligne de lumière et le monochromateur ne sont pas accessibles). Cette photographie montre le faisceau qui arrive de la gauche de l'image, puis passe des collimateurs verticaux et horizontaux. Le faisceau monochromatique traverse ensuite une chambre à ionisation, qui permet de mesurer l'intensité incidente (I0) et le four (ou le porte échantillon). Il passe dans une seconde chambre pour mesurer la transmission (I1) et une troisième pour mesurer la seconde transmission (I2). Le détecteur en fluorescence (If) (la boîte carrée sur la gauche de l'image) a été démonté et s'installe devant le four.

La théorie EXAFS est bien établie depuis quelques années (1995). Les spectres EXAFS sont dus à l'excitation du noyau atomique (habituellement 1s ou 2p) par des rayons X. Lorsque l'énergie des rayons X est suffisante, un électron de cœur est éjecté et récupéré par les niveaux non occupés, au-dessus du niveau de Fermi. Cette méthode est particulièrement efficace pour les cristaux mais aussi pour les composés amorphes, les céramiques et les verres. Elle peut être utilisée pour quasiment tous les éléments, du bore à l'uranium, mais est plus aisée du sodium à l'uranium. Nous l'avons utilisée dans cette étude en vue de caractérisations structurales. Le principe d'acquisition des spectres EXAFS est décrit dans la figure 5.



Photographie 1 : Image du caisson échantillon de la manipulation EXAFS

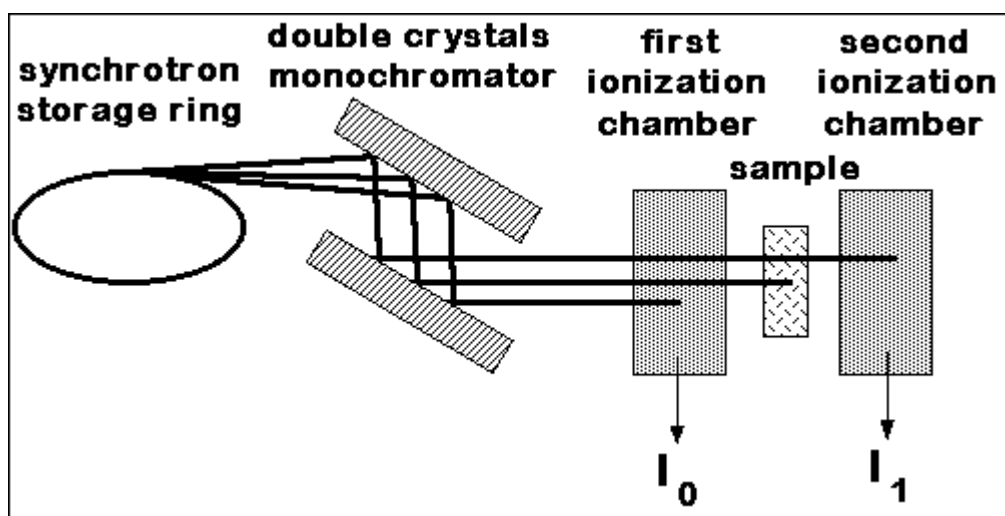


Figure 5 : Principe de l'acquisition de données EXAFS

12- ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique)

La technique d'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) consiste à mesurer la perte de masse d'un matériau en fonction de la température. Le laboratoire est équipé d'un microanalyseur Setaram TGA 92. Il permet de mesurer la masse de l'échantillon, à intervalle de temps régulier, en fonction de la température. La montée en température a été fixée à 10°C/min et nous avons utilisé un creuset pouvant contenir 30 mg d'échantillon, pour chaque mesure.

Le système permet également de calculer à la dérivée de la perte de masse, l'analyse Différentielle Thermo-Gravimétrique (DTG). En DTG, chaque perte de masse apparaît sous forme d'un pic ce qui permet une lecture plus précise des variations de masse.

Dans les silicates hydroxylés, la perte de masse pendant le chauffage de l'échantillon est due au départ de l'eau de surface, puis de l'eau interstitielle et, enfin, des groupements hydroxyles de la structure concernée.

Chapitre I

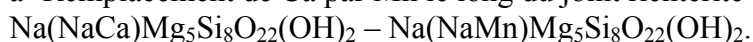
Incorporation du manganèse dans les sites M4 des clino-amphiboles.

I-1 Paragenèses

Nous traitons dans ce chapitre l'incorporation du manganèse en sites ^[8]M4, des amphiboles. Avec le calcium, le fer, le magnésium, le lithium principalement, le manganèse fait partie des cations pouvant aisément occuper ce site.

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, ici $X_{Mn} = Mn / (Ca + Mn)$.

a- Remplacement de Ca par Mn le long du joint richtérite - Mn-richtérite.



La composition chimique nominale de la richtérite est $Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Il s'agit de l'amphibole la plus facile à synthétiser sous forme monphasée. Comme nous l'avons déjà vu, dans la richtérite idéale, le site A est occupé par du sodium, jusqu'à 95% environ. Les deux sites M4 sont occupés par un calcium et un sodium, distribués de façon aléatoire. Le magnésium occupe les cinq octaèdres M1,2,3. Tous les tétraèdres sont siliceux. Le manganèse se place dans les sites M4 en substitution au calcium. Ceci doit permettre d'obtenir une Mn-richtérite de formule idéale $Na(NaMn)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

Les conditions de synthèse choisies sont 700°C, 1 kbar, en conditions de fugacité d'oxygène imposées par le tampon NNO, en autoclave à joint froid, pour une durée d'une semaine.

X_{Mn} (nominal)	Produits obtenus
0	amphibole
0,1	amphibole
0,2	amphibole
0,3	amphibole
0,4	amphibole
0,5	amphibole
0,6	amphibole
0,7	amphibole
0,8	amphibole + (rhodonite)
0,9	amphibole + rhodonite
1	amphibole + rhodonite

Tableau I-1 : Paragenèses obtenues le long du joint richtérite - Mn-richtérite
(T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = NNO).

Le tableau I-1 montre les produits de synthèse obtenus le long du joint, ce sont essentiellement des amphiboles. La solution solide est pratiquement complète, seule une phase annexe mineure, la rhodonite ($MnSiO_3$), apparaît au pôle manganifère.

Malgré de nombreux essais reproduisant la méthode de Gottschalk (1994) pour synthétiser des cristaux d'amphiboles de grande taille, les minéraux synthétisés sont toujours restés petits ($10 \times 3 \times 2 \mu m$, au maximum). Dès lors, les analyses par microsonde électronique n'ont permis d'obtenir des résultats que sur certaines amphiboles de synthèse dont la taille des grains était suffisante.

Pour définir les occupations des sites, le calcium a été intégralement placé dans les sites M4. Le sodium a complété les sites M4 à deux. Le reste du sodium remplit les sites A. Le manganèse a également été placé pour compléter les sites M4, puis les sites M1,2,3, si nécessaire. Le magnésium a exclusivement été placé en sites M1,2,3.

X_{Mn} nominal	0	0,1	0,6	0,8	1
Nombre d'analyses	18	6	9	9	9
% poids d'oxydes					
SiO ₂	56,76	57,63	57,59	58,23	56,86
MgO	23,76	23,88	24,24	24,49	23,49
MnO	0	1,61	4,96	5,72	8,82
CaO	7,01	6,39	3,24	2,63	
Na ₂ O	6,50	6,08	6,15	5,99	5,57
Total	94,03	95,59	96,18	97,06	94,74
Occupation par sites					
Mg en M1,2,3	4,99	4,94	5,02	5,02	4,93
Mn en M1,2,3	0	0	0	0	0,07
Total M1,2,3	4,99	4,94	5,02	5,02	5
Ca en M4	1,06	0,95	0,48	0,39	0
Mn en M4	0	0,19	0,58	0,67	0,99
Na en M4	0,94	0,86	0,94	0,94	1,01
Total M4	2	2	2	2	2
Na en A	0,84	0,78	0,71	0,66	0,51
X_{Mn} Observé	0	0,17	0,55	0,63	1

Tableau I-2 : Résultats des analyses par microsonde électronique le long du joint richtérite - Mn-richtérite

Les résultats du tableau I-2 montrent, d'une part, un écart à la stœchiométrie de départ vers les compositions les plus riches en manganèse. La présence de la rhodonite confirme l'appauvrissement en manganèse dans les amphiboles synthétisées. Cependant, comme le montre la composition du pôle Mn-richtériite, il existe une amphibole sans calcium et riche en manganèse. D'autre part, le nombre de sites A vacants augmente vers le pôle Mn-richtériite. Les amphiboles synthétisées tendent vers la manganocummingtonite dont la formule idéale est : $\square\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

b- Le joint richtériite – manganocummingtonite

$\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\square\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

Les conditions de synthèse choisies demeurent les mêmes que précédemment.

X_{Mn} (nominal)	Produits obtenus
0	amphibole
0,1	amphibole
0,3	amphibole
0,5	amphibole
0,7	amphibole + (talc)
0,9	amphibole + talc
1	amphibole + talc

Tableau I-3 : Paragenèses observées le long du joint richtériite – manganocummingtonite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = NNO).

Le tableau I-3 présente les produits de synthèse obtenus le long du joint, ce sont des amphiboles. La solution solide est quasi complète, du talc apparaît à partir de $X_{\text{Mn}} = 0,8$ et persiste jusqu'au pôle manganocummingtonite.

X_{Mn} nominal	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Nombre d'analyses	2	4	2	4	3
% poids d'oxydes					
SiO ₂	38,32	45,51	49,24	43,64	45,53
MgO	15,556	18,67	20,10	16,32	18,71
MnO	1,13	2,67	5,62	11,49	10,82
CaO	4,55	4,85	4,01	2,27	0,54
Na ₂ O	4,20	4,18	3,57	1,78	0,51
Total	63,76	75,88	82,54	75,50	76,11
Occupation par sites					
Mg en M1,2,3	4,86	4,91	4,89	4,46	4,96
Mn en M1,2,3	0,14	0,09	0,11	0,54	0
Total M1,2,3	5	5	5	5	4,96
Ca en M4	1,02	0,92	0,70	0,44	0,10
Mn en M4	0,06	0,35	0,67	1,24	1,63
Na en M4	0,92	0,73	0,63	0,32	0,18
Total M4	2	2	2	2	1,91
Na en A	0,79	0,70	0,5	0,31	0
X_{Mn} Observé	0,06	0,28	0,49	0,74	0,94

Tableau I-4 : Résultats des analyses par microsonde électronique, le long du joint richtériite - manganocummingtonite

Les résultats des analyses par microsonde électronique du tableau I-4 montrent les difficultés pour obtenir des analyses fiables à partir de petits cristaux. Les données ont été normalisées à des valeurs cohérentes avec la stœchiométrie attendue pour une amphibole mais leur exploitation doit rester prudente.

Après normalisation, la substitution (Na,Ca) \Rightarrow (MnMn) est remarquable et fournit des stœchiométries proches de celles attendues le long du joint richtérite - manganocummingtonite. Pour $X_{Mn} = 0,9$ et 1, la présence du talc, comme le montre la figure I-1, enrichit l'amphibole en manganèse, le chapitre IV montrera que le talc peut également incorporer un peu de manganèse. Pour cette raison, il est intéressant d'envisager le cas des amphiboles calciques en étudiant la substitution Ca \Rightarrow Mn le long du joint trémolite - manganocummingtonite. Ceci semble être le cas le plus simple pour analyser l'incorporation du manganèse dans les sites M4.

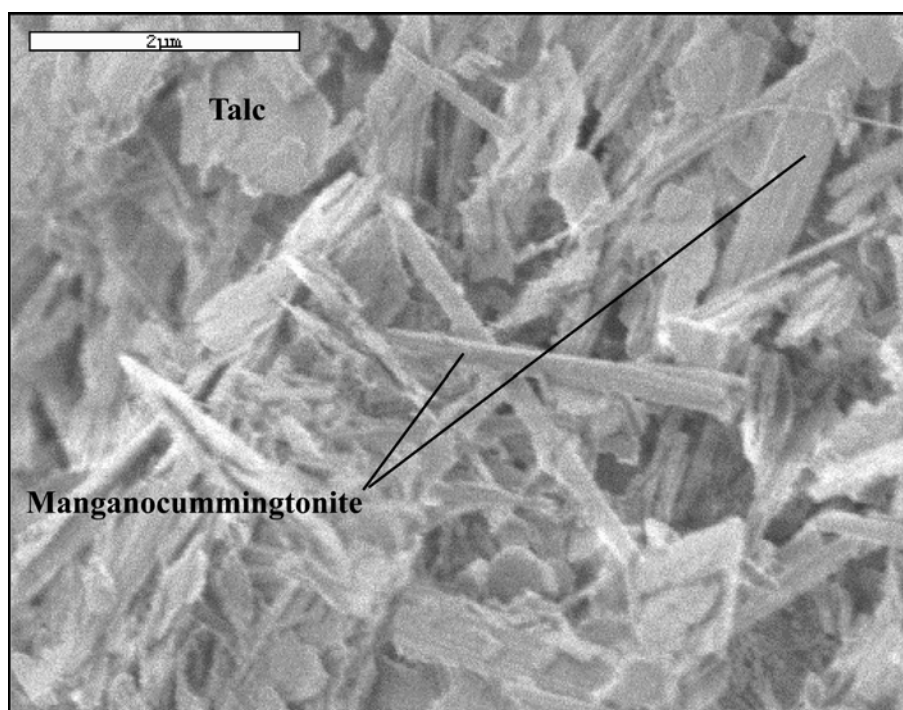


Figure I-1 : Image MEB des phases obtenues, la manganocummingtonite avec le talc, pour la composition $X_{Mn} = 1$.

c- Le joint trémolite - manganocummingtonite.

La composition chimique de la trémolite, $\square Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ est l'une des plus simples parmi les clino-amphiboles, après celle de la cummingtonite, $\square Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$. Dans la trémolite idéale, le site A est vacant, le calcium occupe les deux sites M4, le magnésium occupe les cinq octaèdres M1,2,3 et tous les tétraèdres sont occupés par du silicium. Nous avons tenté de remplacer le calcium par du manganèse afin d'obtenir la manganocummingtonite idéale de formule $\square Mn_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

Les données de Jenkins (1987) renseignent sur les conditions favorables à la synthèse de la trémolite. Conformément aux résultats de ces travaux, les synthèses ont été effectuées à 700°C, 1 kbar en conditions de fugacité d'oxygène imposées par l'assemblage Nickel / Oxyde de Nickel (NNO), en autoclave à joint froid. Pour éviter l'apparition du talc, une nouvelle synthèse, dans des conditions situées hors de son domaine de stabilité, a été effectuée en autoclave à chauffage interne, à 750°C et 3kbars (Evans & Guggenheim, 1988).

Conditions	X _{Mn} nominal	Produits obtenus
700°C-1kbar-NNO	0	amphibole + diopside
Idem	0,1	amphibole + diopside
Idem	0,2	amphibole + diopside
Idem	0,3	amphibole + diopside
Idem	0,4	amphibole + diopside
Idem	0,5	amphibole + diopside
Idem	0,6	amphibole
Idem	0,7	amphibole
Idem	0,8	amphibole
Idem	0,9	amphibole + talc
750°C-3kbar-NNO	1	amphibole

Tableau I-5 : Paragenèses obtenues le long du joint trémolite - manganocummingtonite.

Les produits de synthèse obtenus le long du joint sont majoritairement des amphiboles mais le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) est présent en phase annexe minoritaire de $X_{\text{Mn}} = 0$ à $X_{\text{Mn}} = 0,5$ (Tableau I-5). Le talc coexiste avec la manganocummingtonite à $X_{\text{Mn}} = 0,9$. Jenkins *et al.* (1991) ont montré qu'un traitement hydrothermal d'une trémolite naturelle peut entraîner sa dissolution incongruente par la réaction :



La présence de diopside traduit un désordre Ca-Mg, dans l'amphibole, dû aux conditions de synthèse telles que la température et la sous-saturation en fluide (Ahn *et al.*, 1991).

X _{Mn} Nominal	0,3	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Nombre d'analyses	3	4	5	6	9	3
% poids d'oxydes						
SiO ₂	56,14	57,59	53,31	51,92	52,62	49,24
MgO	20,44	24,24	20,21	19,33	20,07	17,34
MnO	6,41	4,96	14,43	19,92	22,76	29,39
CaO	12,86	3,24	6,94	4,76	1,48	0
Total	95,85	96,18	94,89	95,93	96,93	95,97
Occupation par site						
Si en T	8	8	8	8	8	8
Mg en M	4,29	3,26	4,24	3,97	4,12	3,57
Mn en M	0,77	1,85	1,72	2,33	2,66	3,43
Ca en M4	1,94	1,89	1,05	0,70	0,22	0
Total	15	15	15	15	15	15
X _{Mn} Observé	0,28	0,49	0,62	0,77	0,92	1

Tableau I-6 : Résultats des analyses par microsonde électronique le long du joint trémolite - manganocummingtonite

Les produits de synthèse sont de petite taille (10 microns de longueur et 1 à 2 microns de largeur), de forme aciculaire, comme le montrent les images MEB pour la composition $X_{\text{Mn}} = 0,8$ sur la figure I-2. Les analyses par microsonde électronique ont donc été délicates. Cependant, il a été possible d'obtenir quelques données analytiques avec un taux de bouclage

compatible avec la structure d'une amphibole. Ces données analytiques sont présentées dans le tableau I-6.

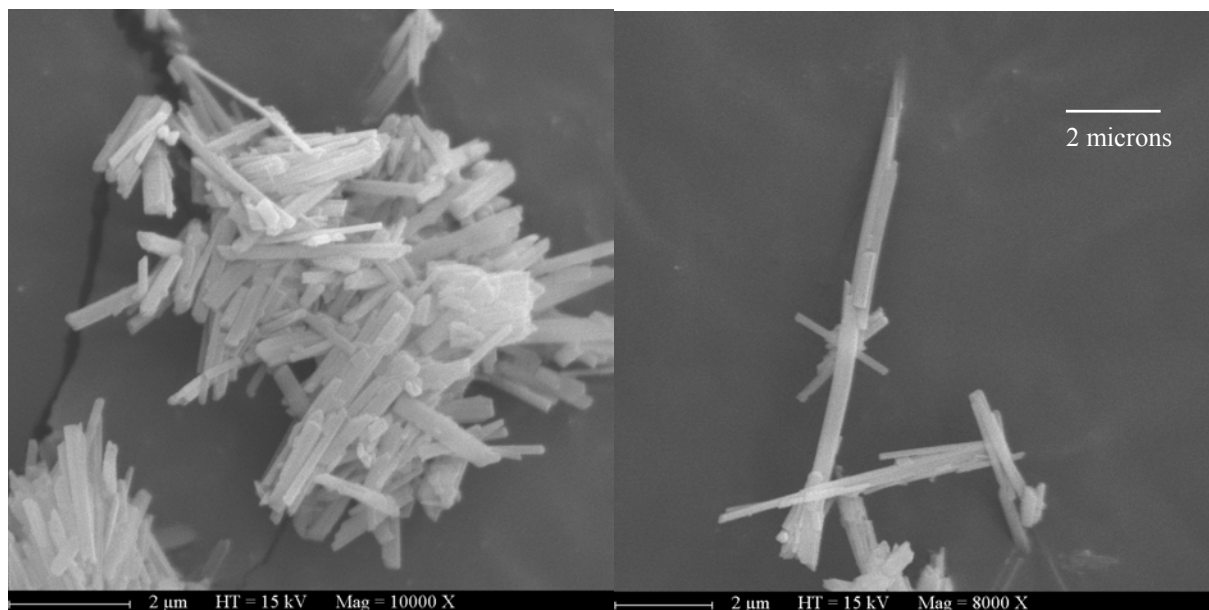
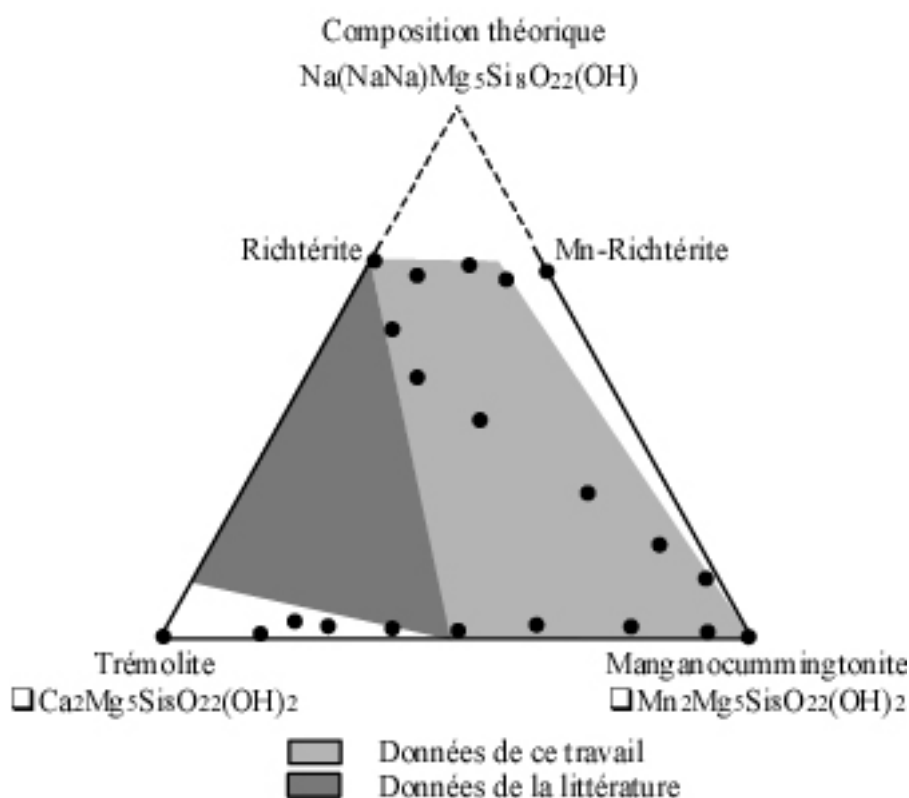


Figure I-2 : Images MEB correspondant à la composition $X_{Mn} = 0,8$, le long du joint trémolite - manganocummingtonite.



Ce diagramme triangulaire présente les compositions des différentes amphiboles synthétisées dans le système Na_2O - CaO - MnO - MgO - SiO_2 - H_2O , le long des joints richtérite – Mn-richtérite ; richtérite – manganocummingtonite et trémolite – manganocummingtonite.

I-2 Paramètres de maille

Pour les trois joints concernés par l'étude du manganèse dans les sites M4 des amphiboles, les valeurs des paramètres de maille, calculés à partir des diagrammes DRX, sont reportées dans les tableaux I-7, I-8 et I-9 et leurs évolutions visualisées par les courbes de la figure I-3.

X _{Mn} nominal	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)
0	9,909(2)	17,995(3)	5,273(1)	104,25(1)	911,31
0,1	9,909(2)	17,998(3)	5,272(1)	104,19(1)	911,54
0,2	9,883(5)	17,974(8)	5,263(3)	104,02(3)	907,12
0,3	9,876(4)	17,987(7)	5,268(2)	104,00(2)	908,02
0,4	9,866(3)	17,981(5)	5,273(2)	103,87(4)	908,22
0,5	9,840(4)	17,979(5)	5,268(1)	103,71(2)	905,55
0,6	9,846(3)	17,980(5)	5,273(2)	103,60(2)	907,30
0,7	9,797(3)	17,961(5)	5,277(1)	103,38(2)	903,49
0,8	9,784(2)	17,976(3)	5,277(1)	103,29(2)	903,19
0,9	9,757(3)	17,960(6)	5,268(2)	102,98(2)	899,52
1	9,738(2)	17,957(4)	5,271(1)	102,74(2)	899,05

Tableau I-7 : Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et du volume **V** de maille le long du joint richtérite – Mn-richérite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

X _{Mn} nominal	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)
0	9,909(2)	17,995(3)	5,273(1)	104,25(1)	911,31
0,1	9,870(4)	17,969(6)	5,266(2)	104,16(2)	905,58
0,3	9,869(4)	17,975(5)	5,274(2)	104,00(2)	907,84
0,5	9,829(2)	18,047(5)	5,276(1)	104,24(2)	907,09
0,7	9,784(3)	18,076(5)	5,270(1)	103,82(2)	903,12
0,9	9,801(4)	18,046(6)	5,289(2)	103,87(1)	908,36
1	9,745(3)	18,023(7)	5,285(2)	103,52(2)	902,56

Tableau I-8 : Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et du volume **V** de maille le long du joint richtérite – manganocummingtonite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

X _{Mn} nominal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0	9,85(1)	17,93(1)	5,271(3)	104,06(5)	902,78
0,1	9,85(1)	17,95(2)	5,275(4)	104,44(6)	903,36
0,2	9,83(1)	17,99(2)	5,274(4)	104,16(5)	904,69
0,3	9,84(1)	17,96(1)	5,278(5)	104,37(6)	903,86
0,4	9,84(1)	17,97(2)	5,274(3)	104,38(4)	903,79
0,5	9,83(1)	17,95(1)	5,264(4)	104,17(4)	900,47
0,6	9,80(1)	17,99(1)	5,268(4)	103,96(4)	901,01
0,7	9,75(1)	18,03(1)	5,279(2)	103,86(4)	900,65
0,8	9,75(1)	18,04(1)	5,279(5)	103,68(8)	902,29
0,9	9,72(1)	18,04(2)	5,293(7)	103,60(8)	901,82
1	9,72(1)	18,06(2)	5,304(4)	103,55(4)	905,24

Tableau I-9 : Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et du volume **V** de maille le long du joint trémolite – manganocummingtonite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO et 750°C, 3 kbars, NNO pour la manganocummingtonite).

a- Analyse des paramètres et du volume de maille

Comme le montrent la figure I-3 et le tableau I-7 récapitulatifs des valeurs des paramètres de maille, leurs évolutions le long du joint richtérite - Mn-richtérite sont linéaires. Les tendances générales de ces évolutions montrent une nette diminution du paramètre **a** et de l'angle β vers le pôle à manganèse. Le paramètre **b** diminue très légèrement et **c** reste constant. La résultante de ces évolutions entraîne une diminution globale du volume de maille.

L'évolution des paramètres de maille le long du joint richtérite - manganocummingtonite est également linéaire (Figure I-3 et Tableau I-8). Les tendances générales de ces évolutions montrent, comme précédemment, une diminution pour le paramètre **a** et l'angle β , vers le pôle manganocummingtonite. Par contre, le paramètre **b** décroît légèrement jusqu'à $X_{Mn} = 0,3$, puis augmente à partir de $X_{Mn} = 0,5$ pour atteindre 18,05 Å. Il se maintient à cette valeur jusqu'au pôle manganifère. Le paramètre **c** reste constant. Reflétant ces évolutions, le volume de maille diminue mais n'atteint pas des valeurs aussi basses que sur le joint richtérite - Mn-richtérite.

L'évolution des paramètres de maille le long du joint trémolite - manganocummingtonite n'est pas linéaire (Figure I-3 et Tableau I-9). Les tendances générales des évolutions sont une diminution du paramètre **a** et de l'angle β . L'angle β est stable jusqu'à $X_{Mn} = 0,5$ et décroît légèrement ensuite vers le pôle manganocummingtonite. Le paramètre **b** est caractérisé par une augmentation irrégulière, avec une décroissance de $X_{Mn} = 0,2$ à 0,5. Le paramètre **c** reste constant jusqu'à $X_{Mn} = 0,8$ et augmente ensuite. Ces différentes évolutions s'annihilent et le volume de maille reste quasiment constant, après quelques ondulations.

b- Discussion sur l'évolution des paramètres de maille

Le long du joint richtérite - Mn-richtérite, lorsque Mn ($^{[8]}Mn^{2+} = 0,96$ Å) remplace Ca ($^{[8]}Ca^{2+} = 1,12$ Å), cation plus gros que lui, dans les sites M4, l'évolution des paramètres de maille traduit la différence entre les rayons ioniques dans ces sites. La géométrie nouvelle des sites M4 après incorporation du manganèse entraîne une diminution selon **a*** et donc du paramètre **a**. Il s'agit d'un tassement des rubans octaédriques selon **a**.

On remarque parallèlement une chute de l'angle β . De nombreuses données cristallographiques sur des amphiboles ont montré que la valeur de l'angle β est étroitement corrélée avec l'occupation des sites M4 (Whittaker, 1960, Oberti & Ghose, 1993 et Oberti *et al.*, 1999). La valeur de l'angle β décroît progressivement en passant d'une amphibole calcique à une amphibole sodi-calcique puis à une amphibole sodique, les valeurs les plus faibles de β sont rencontrées dans les amphiboles ferro-magnésiennes.

Le tassement de la structure selon **a*** reflète l'évolution des paramètres **a** et β d'après la relation :

$$a^* = 1/(a \sin \beta)$$

Ainsi, les valeurs de l'angle β sont corrélées à celles du paramètre **a**.

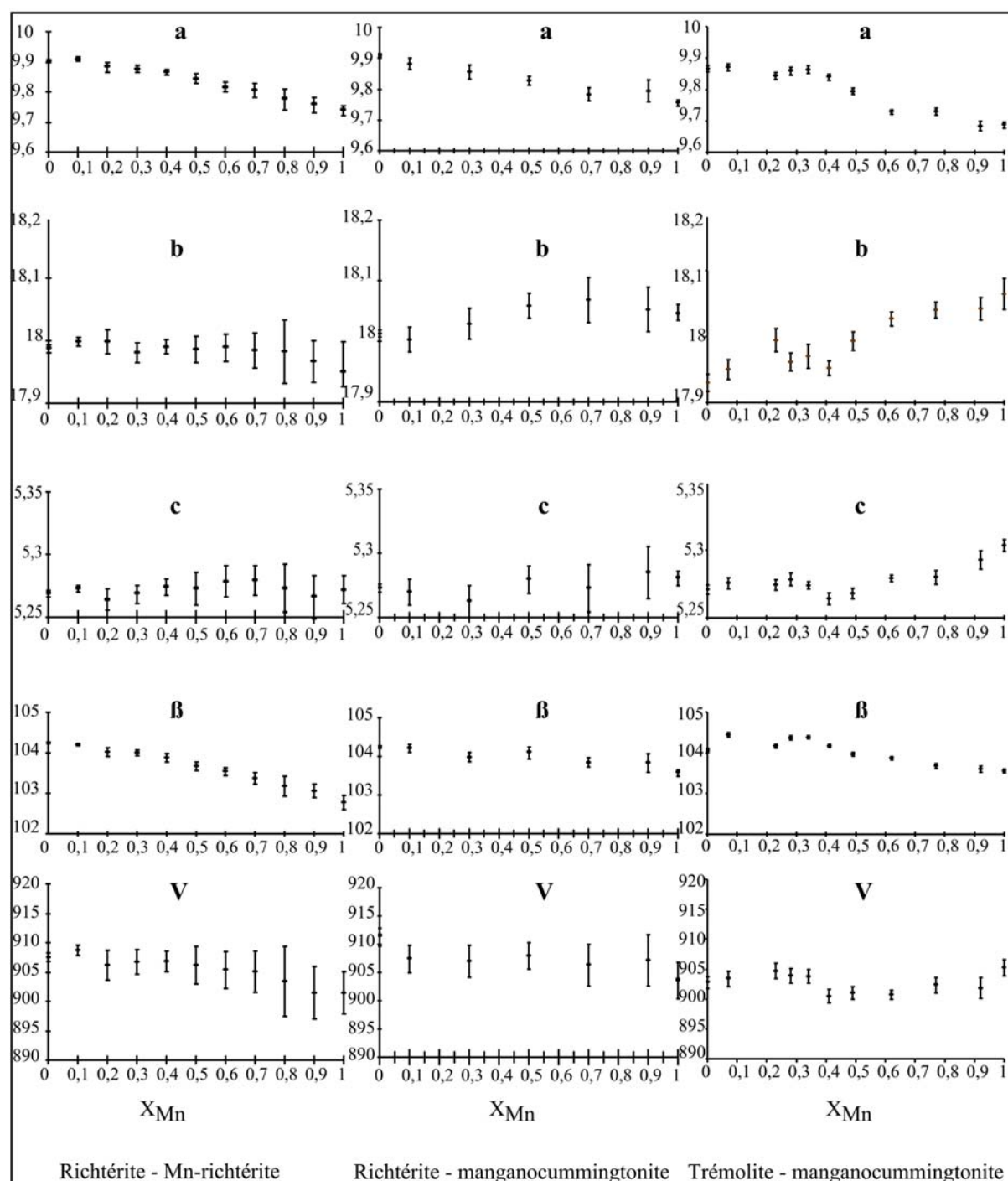


Figure I-3 : Evolution des paramètres et du volume de maille le long des joints richtérite - Mn-richtérite, richtérite - manganocummingtonite et trémolite - manganocummingtonite.

Concernant le joint richtérite - manganocummingtonite, Mn^{2+} remplace Ca ($^{[8]}\text{Ca}^{2+} = 1,12 \text{ \AA}$) et Na ($^{[8]}\text{Na}^{+} = 1,18 \text{ \AA}$), deux cations plus gros que lui en sites M4 et ne remplace pas le sodium en site A. On attend alors des valeurs minimales de **a** et **β** très basses, elles sont toutefois légèrement plus élevées que celles observées sur le joint précédent. D'autre part, l'évolution du paramètre de maille **b** diffère également. Seule l'incorporation de Mn en sites M1,2,3 entraînant une dilatation du ruban octaédrique ($^{[6]}\text{Mn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ contre $^{[6]}\text{Mg}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$) peut expliquer l'augmentation de **b**. Cette dilatation du ruban octaédrique devrait également augmenter les paramètres **a** et **c** tandis que les substitutions en sites M4 tendent à le diminuer. Ces évolutions reflètent une distribution complexe des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} .

dans la structure de l'amphibole. Le manganèse censé remplacer exclusivement le calcium en sites M4, doit se substituer aussi au magnésium en sites M1,2,3. Ceci entraîne de multiples combinaisons de ces trois cations sur les 7 sites M. La prédominance du manganèse vers l'un ou l'autre site se traduit par des évolutions différentes des paramètres de maille.

Les effets du remplacement $\text{Ca} \Rightarrow \text{Mn}^{2+}$ le long du joint trémolite - manganocummingtonite sont les mêmes que ceux observés sur le joint richtérite - manganocummingtonite avec des chutes de **a** et **β** et une augmentation de **b** et **c**. Ils sont plus marqués car le volume de maille reste stable. Les augmentations de **b** reflètent une entrée plus importante du manganèse en sites M1,2,3.

I-3 Spectrométrie infrarouge

a - Description des spectres des pôles dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$)

La largeur des bandes de vibration d'élongation des groupements OH peut varier dans les amphiboles. Avec les contraintes instrumentales, elle est d'environ $5 \text{ à } 6 \text{ cm}^{-1}$ (Hawthorne, 1981b), comme dans le cas de la bande unique de la trémolite qui a une largeur à mi-hauteur variant autour de 4 cm^{-1} (Gottschalk *et al.*, 1998). La majorité des autres amphiboles présente des bandes plus large, autour de 10 cm^{-1} pour les bandes de type trémolite et encore plus large lorsque le site A est occupé. Ce phénomène est expliqué par les écarts à la stœchiométrie, principalement en sites M2 et M4, et lorsqu'il est présent, au désordre de position de l'alcalin dans son site.

La richtérite

Le spectre infrarouge de la richtérite (Figure I-4a) est bien connu. Il présente deux bandes d'absorption principales à 3730 et 3675 cm^{-1} . La bande principale à 3730 cm^{-1} est attribuée aux groupements OH adjacents à trois cations Mg en sites octaédriques et pointant vers un site A occupé par Na (Rowbotham et Farmer, 1973 ; Robert *et al.*, 1989 ; Della Ventura et Robert, 1990 ; Della Ventura *et al.*, 1991). La bande mineure à 3675 cm^{-1} a été plus délicate à attribuer. Rowbotham et Farmer (1973) ont supposé qu'elle puisse être due aux groupements OH adjacent aux cations octaédriques Mg_3 , pointant vers un site A vacant, à partir d'une solution solide entre richtérite et trémolite. Ceci a été confirmé par Hawthorne *et al.* (1996b) et Della Ventura *et al.* (1998).

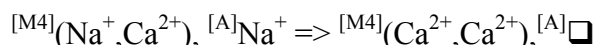
Pour traiter le spectre en Gaussiennes, il a paru nécessaire et justifié de décomposer la bande majeure en trois bandes sous-jacentes, nommées sur le tableau I-9, A, A'' et B, situées respectivement à 3741 , 3730 et 3711 cm^{-1} .

La bande mineure à 3675 cm^{-1} a été nommée bande D.

Les attributions des quatre bandes du spectre de la richtérite sont les suivantes :

- Les bandes à A et A'' résultent d'un désordre de position du sodium en site A. Le site A est une grande cavité très déformée de coordinence [12] et on peut observer un désordre de position du sodium hors de la position centrosymétrique. La position centrale, notée A2/m, correspond à l'intersection de l'axe binaire avec le miroir. Le sodium peut se placer selon l'un (le miroir, Am) ou l'autre (l'axe binaire, A2) de ces deux éléments de symétrie (Hawthorne *et al.*, 1996 et 1981), ce qui génère les deux bandes A et A''. Les liaisons Am-O3 étant plus courtes que les liaisons A2-O3, la bande A, due aux vibrations d'élongation des groupements OH pointant vers un sodium en position Am, doit se situer à un nombre d'ondes plus élevé que la bande A'' due aux vibrations d'élongation des groupements OH pointant vers un sodium en position A2.

- La troisième bande B, à 3711 cm^{-1} , peut être expliquée par la présence de la bande D de plus faible intensité observée à 3675 cm^{-1} et attribuée aux groupements OH pointant vers un site A vacant. La présence de cette bande de type "trémolite" dans le spectre de la richtérite sodique synthétique indique que les sites A ne sont pas occupés complètement (Hawthorne *et al.*, 1997). La richtérite idéale n'existe donc pas et le déficit de charge engendré par la présence de sites A vacants est compensé par un excès de Ca en sites M4. Le mécanisme suivant se produit au sein de la structure et entraîne les vibrations des bandes correspondantes :



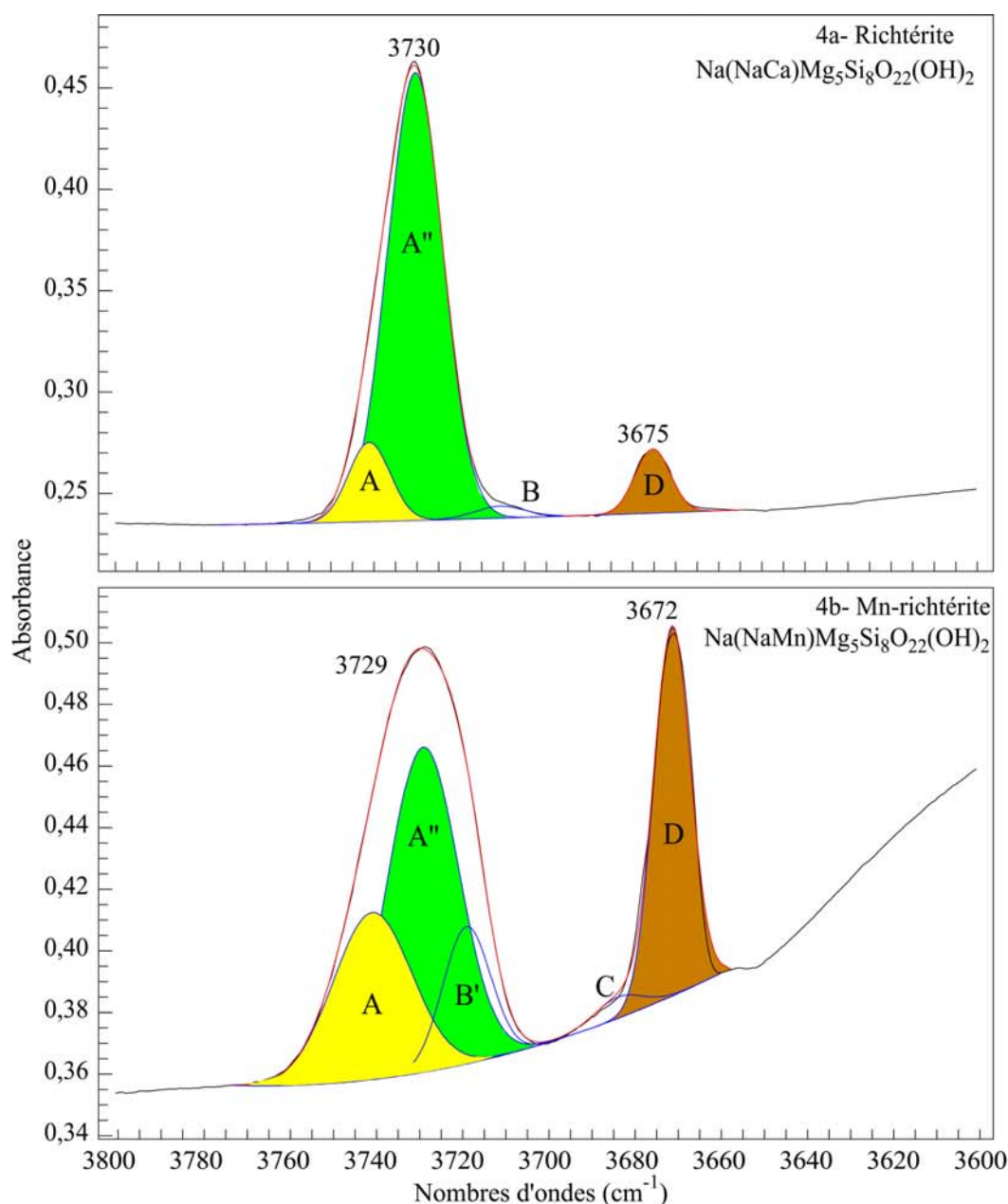
Cet excès de calcium en sites M4 produit la bande B, à 3711 cm^{-1} .

Les variations relatives d'intensité des pics en fonction des compositions des amphiboles montrent que les coefficients d'absorption ne sont pas les mêmes pour les deux massifs, à 3730 et 3675 cm^{-1} . Le rapport entre coefficients d'absorption molaire des deux bandes est de 2,2 (Hawthorne *et al.*, 1997) en faveur de la bande située aux plus faibles nombres d'ondes. D'après la décomposition en Gaussiennes, la richtérite sodique présente environ 4% de sites A vacants.

La Mn-richtérite

Le spectre infrarouge de la Mn-richtérite dans le domaine de vibration des groupements OH présente les mêmes types de bandes que la richtérite (une bande majeure à 3730 cm^{-1} et une autre mineure de plus bas nombre d'ondes, à 3672 cm^{-1}). On observe cependant deux différences importantes par rapport au spectre de la richtérite décrit ci-dessus (Figure I-4b).

La largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de la bande observée aux plus hauts nombres d'ondes (3730 cm^{-1}) est doublée. Cette bande peut-être décomposée en trois bandes A, A'' et B', situées respectivement à 3741 , 3729 et 3719 cm^{-1} . La bande A est attribuée à $^{[Am]}\text{Na}^{[M4]}(\text{Na}, \text{Mn})^{[M1,3]}(\text{Mg}_3)\text{-OH}$. La bande A'' est due à $^{[A2]}\text{Na}^{[M4]}(\text{Na}, \text{Mn})^{[M1,3]}(\text{Mg}_3)\text{-OH}$. La bande B' est attribuée à $^{[A]}\text{Na}^{[M4]}(\text{Mn}, \text{Mn})^{[M1,3]}(\text{Mg}_3)\text{-OH}$, pour compenser le déséquilibre de charge dû à la présence de sites A vacants. L'intensité de la bande « trémolite », la bande D, augmente et sa position est décalée de 4 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'ondes. Un épaulement à cette bande apparaît à 3684 cm^{-1} , cette bande, appelée C, est attribuée à une configuration locale $^{[A]}\square^{[M4]}(\text{Na}, \text{Na})^{[M1,3]}(\text{Mg}_3)\text{-OH}$ pour compenser le léger excès de sodium, par rapport à la stœchiométrie du composé de départ, en raison du taux de lacunes important en sites A et pour rétablir l'équilibre de charge dû à la présence de deux Mn^{2+} en site M4.



		Position cm^{-1}	Largeur à mi-hauteur cm^{-1}	Surface cm^2	Attributions
Richtérite	A	3741	11,4	0,47	$[\text{Am}]\text{Na}^{[\text{M4}]}(\text{NaCa})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	A''	3730	13,2	3,56	$[\text{A2}]\text{Na}^{[\text{M4}]}(\text{NaCa})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	B	3711	13,6	0,06	$[\text{A2/m}]\text{Na}^{[\text{M4}]}(\text{CaCa})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	D	3675	9,6	0,32	$[\text{M4}](\text{NaCa})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
Mn-richiérite	A	3741	21,6	1,34	$[\text{Am}]\text{Na}^{[\text{M4}]}(\text{NaMn})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	A''	3729	19,4	2,19	$[\text{A2}]\text{Na}^{[\text{M4}]}(\text{NaMn})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	B'	3719	13	0,62	$[\text{A2/m}]\text{Na}^{[\text{M4}]}(\text{MnMn})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	C	3684	13,2	0,10	$[\text{M4}](\text{NaNa})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$
	D	3672	10	0,27	$[\text{M4}](\text{NaMn})^{[\text{M1},3]}\text{Mg}_3\text{-OH}$

Figure I-4a et b : Spectres infrarouge des pôles richtérite et Mn-richiérite dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH, avec décomposition en Gaussiennes (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = NNO).

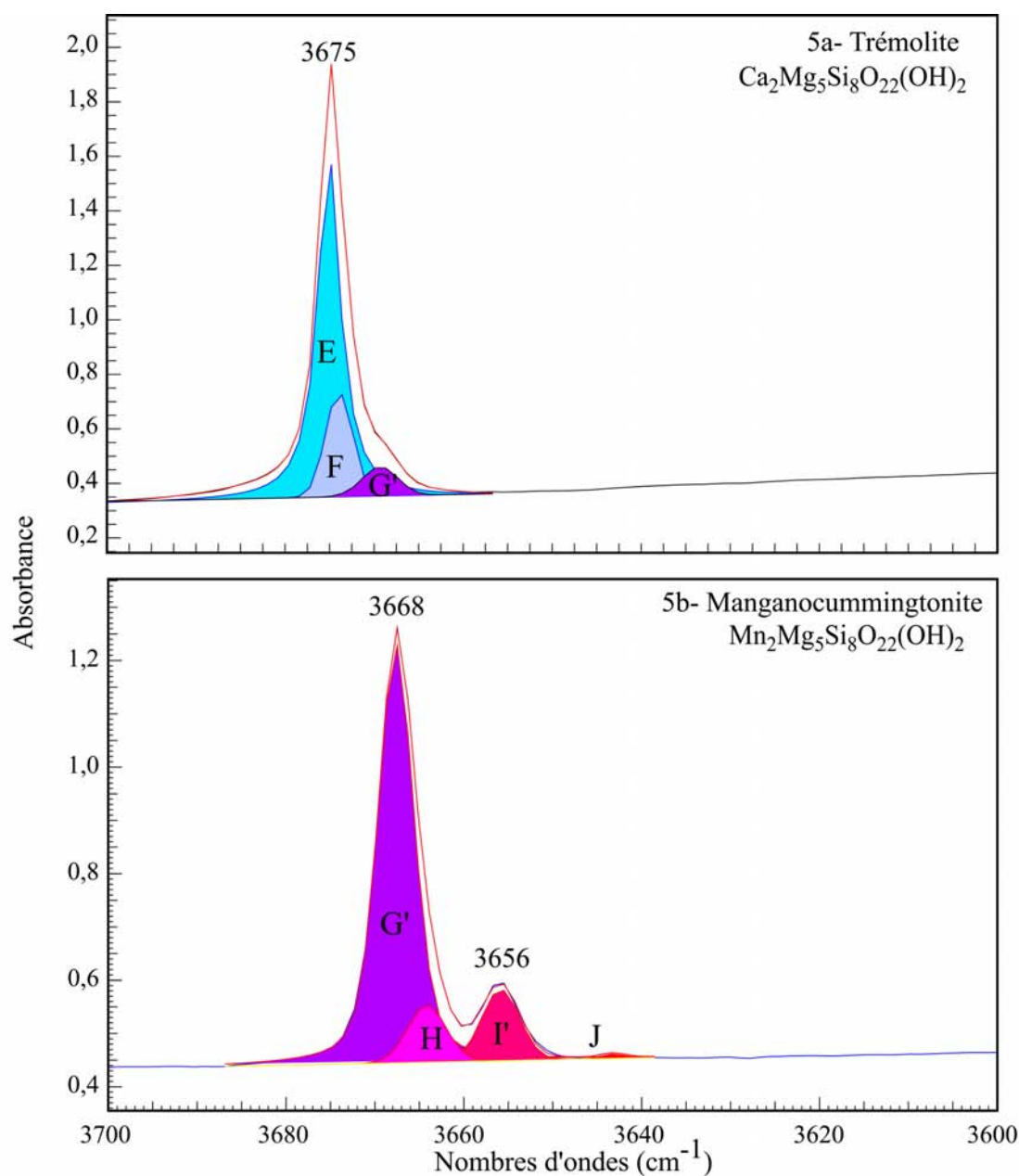
La trémolite

Le spectre infrarouge de la trémolite (Figure I-5a) est bien connu, notamment décrit par Hawthorne *et al.* (1997), Gottschalk *et al.* (1998) et Melzer *et al.* (2000). Il présente une bande principale intense et fine à 3675 cm^{-1} et un épaulement à 3670 cm^{-1} .

La décomposition en Gaussiennes et Lorentziennes révèle l'existence d'une troisième bande, à 3673 cm^{-1} . Ces trois bandes, nommées E, F et G', situées à 3675 , 3673 et 3670 cm^{-1} ont été attribuées aux groupements OH adjacents à trois Mg et pointant vers un site A vacant avec les couples respectifs (CaCa), (CaMg) et (MgMg) en sites M4. La bande de vibration du groupement OH située à 3675 cm^{-1} est extrêmement fine et permet une modélisation en Lorentzienne, les deux autres doivent toujours être décomposées en Gaussiennes. L'effet de la variation d'occupation des sites M4 sur les nombres d'ondes des vibrations des groupements OH est d'environ 2 cm^{-1} (Hawthorne, 1983) car ils sont éloignés du dipôle (environ 5 Å).

La manganocummingtonite

Le spectre de la manganocummingtonite (Figure I-5b), présente trois bandes allant de 3668 à 3643 cm^{-1} (Reece *et al.*, 2000). Après décomposition, une quatrième bande a été identifiée à 3664 cm^{-1} . Les quatre bandes situées 3668 , 3664 , 3656 et 3643 cm^{-1} ont été nommées G', H, I' et J, respectivement. Il est généralement admis que $^{[6]}\text{Fe}^{2+}$ et $^{[6]}\text{Mn}^{2+}$ produisent les mêmes effets sur les vibrations d'élongation des groupements OH avec des décalages d'environ -14 et -29 cm^{-1} pour les environnements octaédriques Mg_2Mn et MgMn_2 , respectivement (Hawthorne, 1983). Ainsi, La bande majeure G' correspond aux environnements de type $^{[M4]}\text{[MnMn](MgMgMg)}\rightarrow\text{OH}$, cette bande a été décomposée selon un profil 2/3 Gaussien et 1/3 Lorentzien pour faciliter l'affinement. La bande H correspond au même environnement octaédrique Mg_3 avec le couple (MnMg) en sites M4. La bande I' est due aux environnements octaédriques de type Mg_2Mn avec la paire (MnMn) en sites M4. Le décalage produit par l'introduction d'un manganèse en site octaédrique M1,3 à la place d'un magnésium est de 12 cm^{-1} . La bande J, la moins intense et la plus basse en nombre d'ondes, serait due aux environnements octaédriques de type MgMn_2 avec toutes les configurations possibles en sites M4, indistinguables car trop peu intenses. L'introduction du second manganèse en site octaédrique M1,3 à la place d'un magnésium entraîne un décalage total de 25 cm^{-1} .



		Position cm ⁻¹	Largeur à mi-hauteur cm ⁻¹	Surface cm ²	Attributions
Trémolite	E	3675	3	6,07	[M4] _(CaCa) [M1,3] _{Mg3} -OH
	F	3673	3,6	1,44	[M4] _(CaMg) [M1,3] _{Mg3} -OH
	G'	3670	4,6	0,54	[M4] _(? ?) [M1,3] _{MgMn2} -OH
Manganocummingtonite					
	G'	3668	4,8	4,74	[M4] _(MnMn) [M1,3] _{Mg3} -OH
	H	3664	5	0,58	[M4] _(MnMg) [M1,3] _{Mg3} -OH
	I'	3656	5	0,72	[M4] _(MnMn) [M1,3] _{Mg2Mn} -OH
	J	3643	3	0,03	[M4] _(? ?) [M1,3] _{MgMn2} -OH

Figure I-5a et b : Spectres infrarouge de la trémolite et de la manganocummingtonite décomposés en Gaussiennes et Lorentziennes, dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH.
(T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO)

b- Evolution des spectres infrarouge en fonction de la composition

Le joint richtérite - Mn-richtérite

L'introduction du manganèse divalent en remplacement du calcium doit modifier uniquement l'occupation des sites M4. On attend des bandes dues aux variations des configurations en site M4, de (Na,Ca) vers (Na,Mn), voire (Mn,Mn). Les positions, largeurs à mi-hauteur et intensités des bandes sont répertoriées dans le tableau I-10. L'empilement des spectres de la figure I-7, avec les décompositions des spectres des pôles en Gaussiennes, permet de distinguer plusieurs évolutions.

La bande à 3711 cm^{-1} , due à l'excès de calcium en M4 n'est visible qu'au pôle magnésien. Elle sera remplacée par une bande à 3719 cm^{-1} , due à l'excès de manganèse en M4, au pôle manganifère.

L'effet du désordre de position de Na dans le site A est visible jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,3$ et l'intensité de la bande A' à 3733 cm^{-1} , due au sodium en position centrale ($^{[\text{A}2/\text{m}]} \text{Na}$), est de plus en plus élevée par rapport à la bande A'', due à $^{[\text{A}2]} \text{Na}^{[\text{M}4]}(\text{Na,Mn})^{[\text{M}1,3]}(\text{Mg}_3)\text{-OH}$, et observée à 3729 cm^{-1} . A partir de $X_{\text{Mn}} = 0,3$, le désordre de position est masqué par cette bande A', incluant l'influence de Mn mais rien ne prouve que Na se localise réellement en position A2/m. En effet, la bande A, due à $^{[\text{Am}]} \text{Na}$, demeure présente tout le long du joint avec une faible intensité. L'élargissement du massif de bandes de vibration des groupements hydroxyles pointant vers Na en site A est expliqué par une augmentation d'intensité de la bande A'', située aux alentours de 3730 cm^{-1} . Egalement, les deux types d'occupations des sites M4 engendrent des bandes très proches en nombre d'ondes, ce qui provoque un élargissement de la bande moyenne sur le spectre. Evidemment, le désordre de position du sodium en site A, certainement variable, doit contribuer à cet élargissement.

L'augmentation de l'intensité de la bande D de type "trémolite" indique une hausse de la proportion de sites A vacants dans la structure de l'amphibole au pôle manganifère. En tenant compte du rapport entre les coefficients d'extinction de 2,2, la figure I-6 montre que la Mn-richtérite possède 15% de sites A vacants, contre seulement 4% initialement dans la richtérite. La composition de la richtérite dévie donc vers celle de la manganocummingtonite avec 15% de manganocummingtonite en solution solide dans la richtérite.

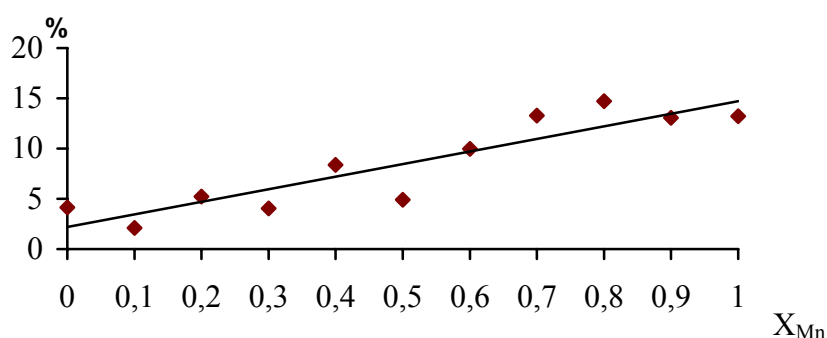


Figure I-6 : Evolution de la proportion de sites A vacants le long du joint richtérite - Mn-richtérite ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$).

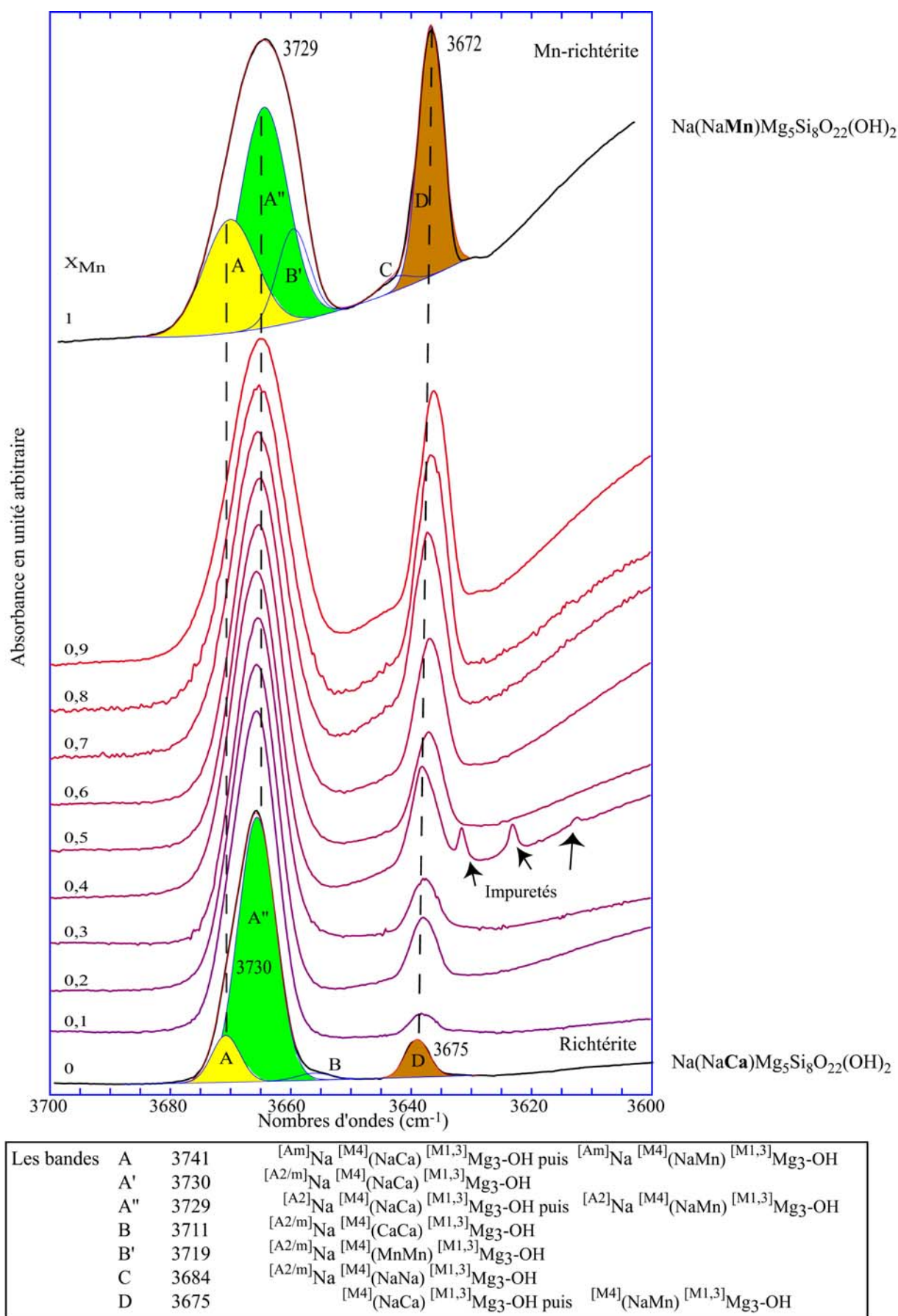


Figure I-7 : Evolution des spectres infrarouge avec les pôles du joint richtérite – Mn-richtérite décomposés en Gaussiennes, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
bande A [Am]Na(NaCa)Mg ₃ -OH puis [Am]Na(NaMn)Mg ₃ -OH	Position	3741		3741		3741	3742	3745	3748	3745	3741	3741
	Largeur	11,4		26		22,4	17,4	21,4	14,8	18,4	20,2	21,6
	Intensité	0,47		0,35		0,59	0,30	0,21	0,13	0,20	0,77	1,24
bande A' [A2/m]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position		3733	3732	3732							
	Largeur		18,6	18	18,4							
	Intensité		3,70	4,48	4,66	3731	3731	3730	3731	3730		
bande A'' [A2]Na(NaCa)Mg ₃ -OH puis [A2]Na(NaMn)Mg ₃ -OH	Position	3730	3729	3729	3728							
	Largeur	13,2	11,8	12	10	17,6	18,2	19,2	20,2	21	3729	3729
	Intensité	3,56	0,88	0,64	0,26	3,89	4,22	3,71	3,47	2,75	20,8	19,4
bande B Na(CaCa)Mg ₃ -OH	Position	3711										
	Largeur	13,6										
	Intensité	0,08										
bande B' Na(MnMn)Mg ₃ -OH	Position											3719
	Largeur											13
	Intensité											0,62
bande C □(NaNa)Mg ₃ -OH	Position			3683		3691	3684	3685	3688	3684	3685	3684
	Largeur			23,8		7,6	18,8	17,2	12,2	16,4	13,8	13,2
	Intensité			0,12		0,04	0,10	0,09	0,11	0,14	0,08	0,10
bande D □(NaCa)Mg ₃ -OH puis □(NaMn)Mg ₃ -OH	Position	3675	3676	3676	3676	3676	3674	3674	3675	3673	3672	3671
	Largeur	9,6	10,8	9,6	10,2	11,4	10,4	10,4	10,6	10,6	10,4	10
	Intensité	0,32	0,19	0,55	0,45	0,83	0,74	0,86	1,06	0,98	1,17	1,27

Tableau I-10 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à D dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite - Mn-richtérite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

Domaine de l'infrarouge lointain, IRL (250-20 cm⁻¹) sur la même série

L'infrarouge lointain (IRL) permet d'analyser les modes de vibration aux faibles nombres d'ondes. Ces modes correspondent à des liaisons cation-anion faibles, dues à une forte coordinence du cation faiblement chargé et à des distances cation-anion (oxygène) élevées. Nous avons effectué des analyses par IRL pour comprendre l'influence de l'incorporation du manganèse en site M4, sur les liaisons alcalin-oxygène dans le site A. Le cation alcalin possède deux degrés de liberté dans le plan (**b**, **c**), et un troisième perpendiculaire à ce plan, selon **a***.

Les spectres IRL de la figure I-8 montrent un pic situé à 66 cm⁻¹ pour le pôle richtérite sans manganèse. Par analogie avec les phyllosilicates, on interprète ce pic comme dû au mouvement dans le plan (**b**, **c**) des liaisons Na-O, lorsque Na se situe en position A2/m. L'incorporation du manganèse entraîne un élargissement important de ce pic, qui se divise en deux (76 et 58 cm⁻¹) au pôle manganifère. Son intensité diminue à partir de $X_{Mn} = 0,3$. Les pics présents au-delà de 140 cm⁻¹ correspondent à des vibrations octaédriques, difficiles à interpréter car les modes de vibration IRL sont peu connus sur les amphiboles.

La chute d'intensité du pic confirme la diminution du taux d'occupation des sites A par Na lors de l'incorporation du manganèse. Ce départ de Na est possible si les sites M4 autour du site A vacant sont tous occupés par du manganèse. Pour les sites A restant occupés par Na, les bandes à 76 et 58 cm⁻¹ indiquent l'existence de deux positions du cation dans son site. La bande à 76 cm⁻¹ correspond aux liaisons Na-O les plus courtes et la bande à 58 cm⁻¹ correspond aux liaisons Na-O les plus longues.

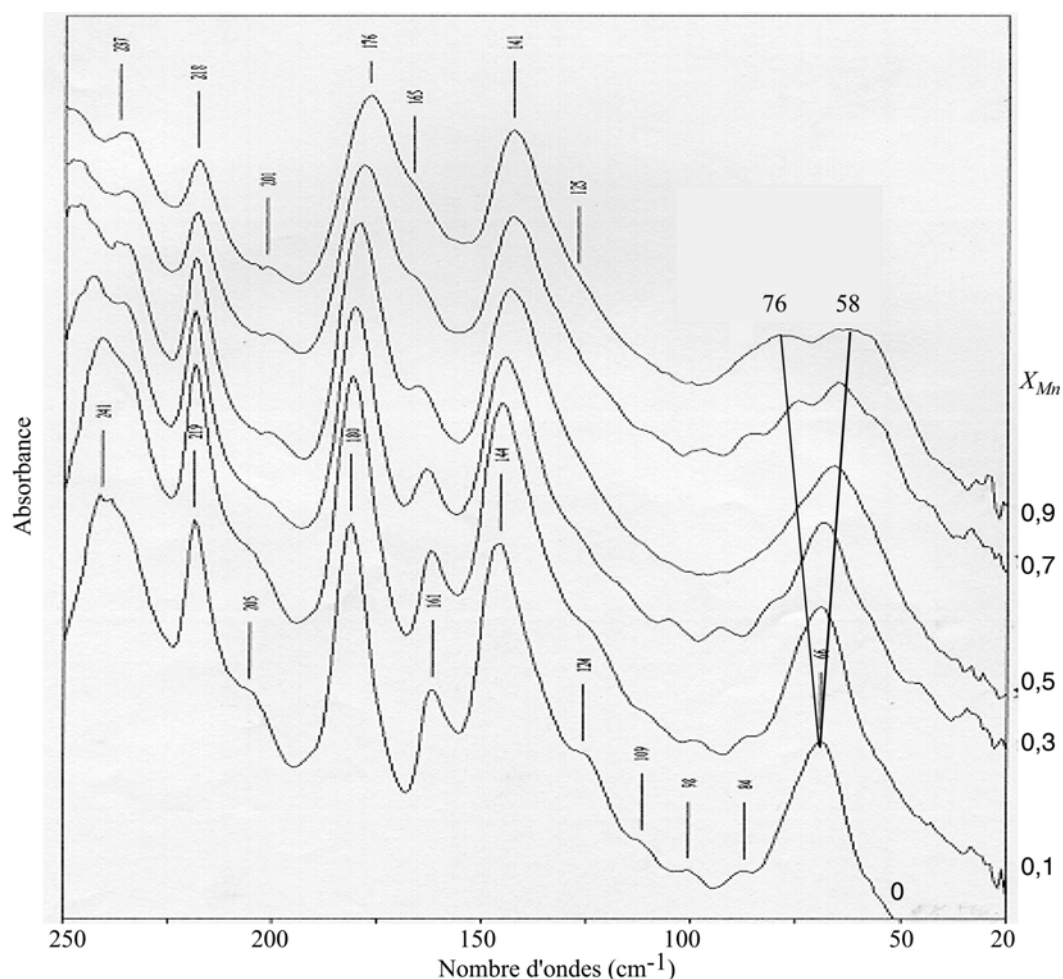


Figure I-8 : Evolution des spectres en infrarouge lointain, le long du joint richtérite - Mn-richérite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = NNO).

Le joint richtérite - manganocummingtonite

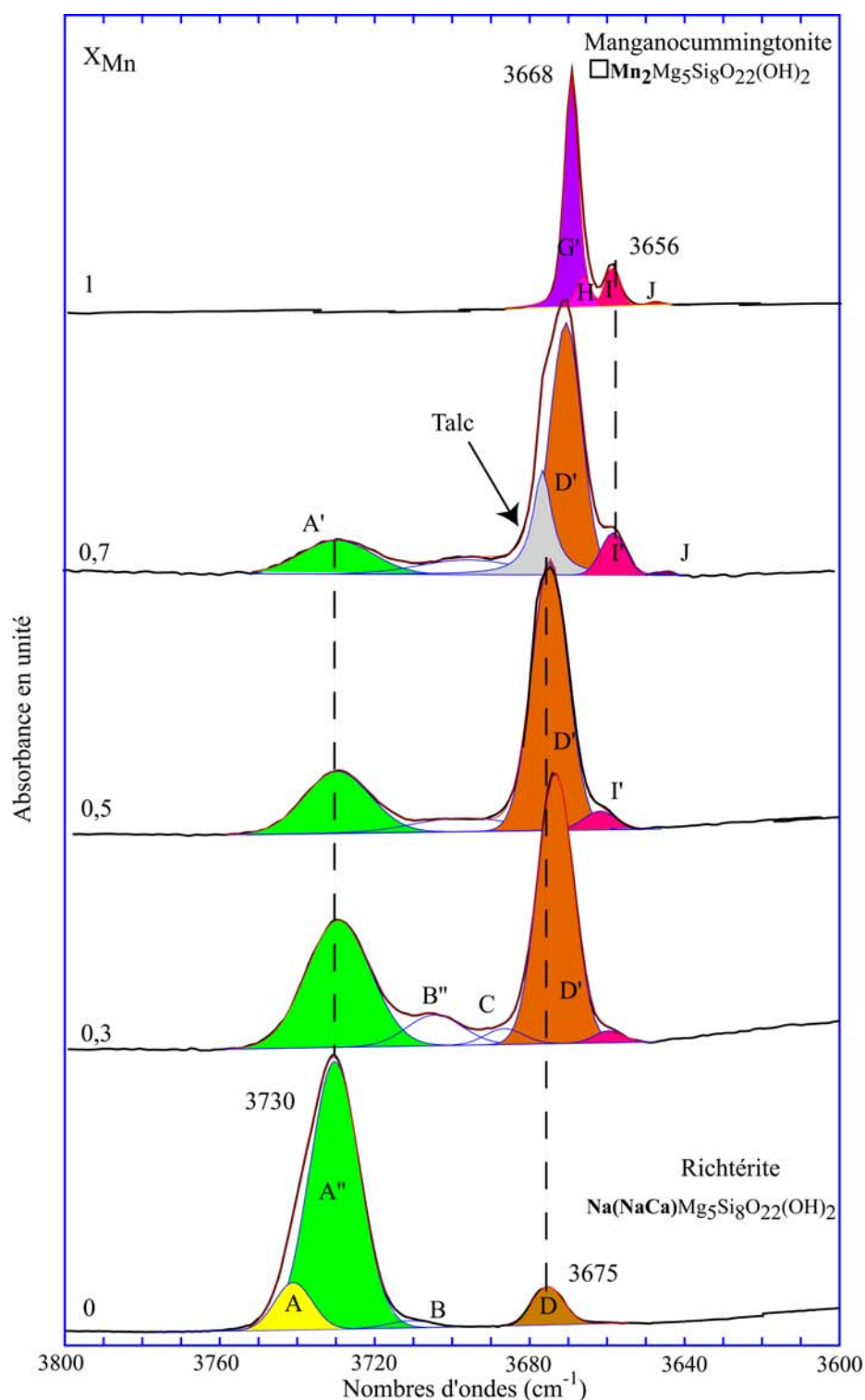
Le long de la solution solide $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\square\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, plusieurs modifications se produisent dans les sites A et M4. Le site A des amphiboles est occupé par Na dans la richtérite et reste vacant dans la manganocummingtonite. Les deux sites M4, par unité formulaire des amphiboles, sont occupés par Na et Ca dans la richtérite et par deux Mn dans la manganocummingtonite.

La figure I-9 montre l'empilement des spectres le long du joint et le tableau I-11 décrit les bandes après décomposition. Comme attendu, vers les fortes teneurs en manganèse, l'intensité de la bande D de type "trémolite", à 3675 cm^{-1} , croît considérablement alors que la bande A' à 3730 cm^{-1} disparaît progressivement. Les coefficients d'absorption entre les deux types de bandes ne sont pas les mêmes et par comparaison des intensités totales, on retrouve approximativement le facteur 2,2 entre les coefficients d'extinction. Comme décrit précédemment, le spectre de l'amphibole correspondant au pôle manganocummingtonite présente quatre bandes (G', H, I' et J). La bande, située à 3677 cm^{-1} est attribuée au talc (Wilkins & Ito, 1967). La bande du talc a été modélisée en Lorentzienne, elle apparaît dès $X_{\text{Mn}} = 0,7$. Les micro-analyses Raman de la figure I-10 et l'étude sur le talc présentée au chapitre IV confirment également cette présence du talc et la position de la bande. Cependant, nous n'observons pas de bande de talc correspondant à un environnement de type Mg_2Mn , le manganèse n'intègre donc pas le talc.

Dès $X_{\text{Mn}} = 0,1$, le manganèse entre en site M4, comme le montre la bande I', pour former des paires $^{[\text{M4}]}(\text{Na},\text{Mn})$ et en sites M1,3 pour former des triplets Mg_2Mn adjacents aux groupements OH pointant vers des sites A vacants. De $X_{\text{Mn}} = 0,1$ à $X_{\text{Mn}} = 0,5$, la proportion de richtérite ne permet pas de distinguer les doublets (NaMn) à 3672 cm^{-1} des doublets (NaCa) à 3675 cm^{-1} . D'après l'évolution des intensités relatives des bandes de vibration des groupements OH, on peut déduire que l'incorporation de Mn en sites M1,2,3 est discontinue, elle est faible de $X_{\text{Mn}} = 0,1$ à $X_{\text{Mn}} = 0,7$ et devient considérable à partir de $X_{\text{Mn}} = 0,9$, dans la trémolite.

La bande G' montre les paires $^{[\text{M4}]}(\text{MnMn})$ qui ne sont observables qu'au pôle manganocummingtonite avec une vibration à 3669 cm^{-1} .

L'incorporation de deux manganèses en sites M1,2,3 n'intervient qu'à partir de $X_{\text{Mn}} = 0,7$ et en faible proportion, comme le montre la présence de la bande J.



Les bandes		Na en sites A		Sites A vacants	
A	3741	[Am]Na	[M4](NaCa) [M1,3]Mg ₃ -OH	D'	3675 □ [M4](NaCa) [M1,3]Mg ₃ -OH
A'	3730	[A2/m]Na	[M4](NaCa) [M1,3]Mg ₃ -OH	G'	3668 □ [M4](MnMn) [M1,3]Mg ₃ -OH
A''	3729	[A2]Na	[M4](NaCa) [M1,3]Mg ₃ -OH	H	3664 □ [M4](MgMn) [M1,3]Mg ₃ -OH
B	3712	[A2/m]Na	[M4](CaCa) [M1,3]Mg ₃ -OH	I'	3658 □ [M4](MgMn) [M1,3]Mg ₂ Mn-OH
B''	3707	[A2/m]Na	[M4](NaCa) [M1,3]Mg ₂ Mn-OH	J	3644 □ [M4](? ?) [M1,3]MgMn ₂ -OH
C	3684	[A2/m]Na	[M4](NaNa) [M1,3]Mg ₃ -OH		

Figure I-9 : Evolution des spectres infrarouge décomposés en Gaussiennes le long du joint richtérite – manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
bande A [Am]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité	3741 11,4 0,47						
bande A' [A2/m]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité	3730 15,2 3,56	3730 18 3,94	3730 19,4 2,85	3729 20,6 1,96	3729 21,6 0,89	3723 16,4 0,66	
bande B [A2/m]Na(CaCa)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité	3712 13,6 0,08						
bande B'' Na(NaCa)Mg ₂ Mn-OH	Position Largeur Intensité		3707 12 0,34	3705 17 0,61	3696 15,3 0,63	3695 14,9 0,53		
bande C □(NaNa)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité		3689 15 0,09	3687 11 0,21				
bande D □(NaCa)Mg ₃ -OH puis tal c	Position Largeur Intensité	3675 9,6 0,32	3675 10,2 1,44	3674 10,8 3,36		3676 5,8 1,09	3676 4,8 2,85	3677 3,2 5,62
bande D' □(NaMn)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité				3672 11,2 4,65	3670 9,4 2,92	3670 7,8 5,42	
bande G' □(MnMn)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité							3669 3,8 1,90
bande H □(MgMn)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité							3664 4,8 0,74
bande I' □(NaMn)Mg ₂ Mn-OH puis □(MgMn)Mg ₂ Mn-OH	Position Largeur Intensité		3660 6,4 0,03	3660 9,6 0,14	3659 10,4 0,29	3658 7,4 0,38	3658 7,8 1,51	3658 4,8 1,23
bande J □(? ?)MgMn ₂ -OH	Position Largeur Intensité					3644 3,6 0,01	3644 4,8 0,13	3644 3,2 0,10
Intensité totale		4,43	5,81	7,17	7,53	5,82	10,57	9,59

Tableau I-11 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à J dans le domaine de vibration des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – manganocummingtonite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

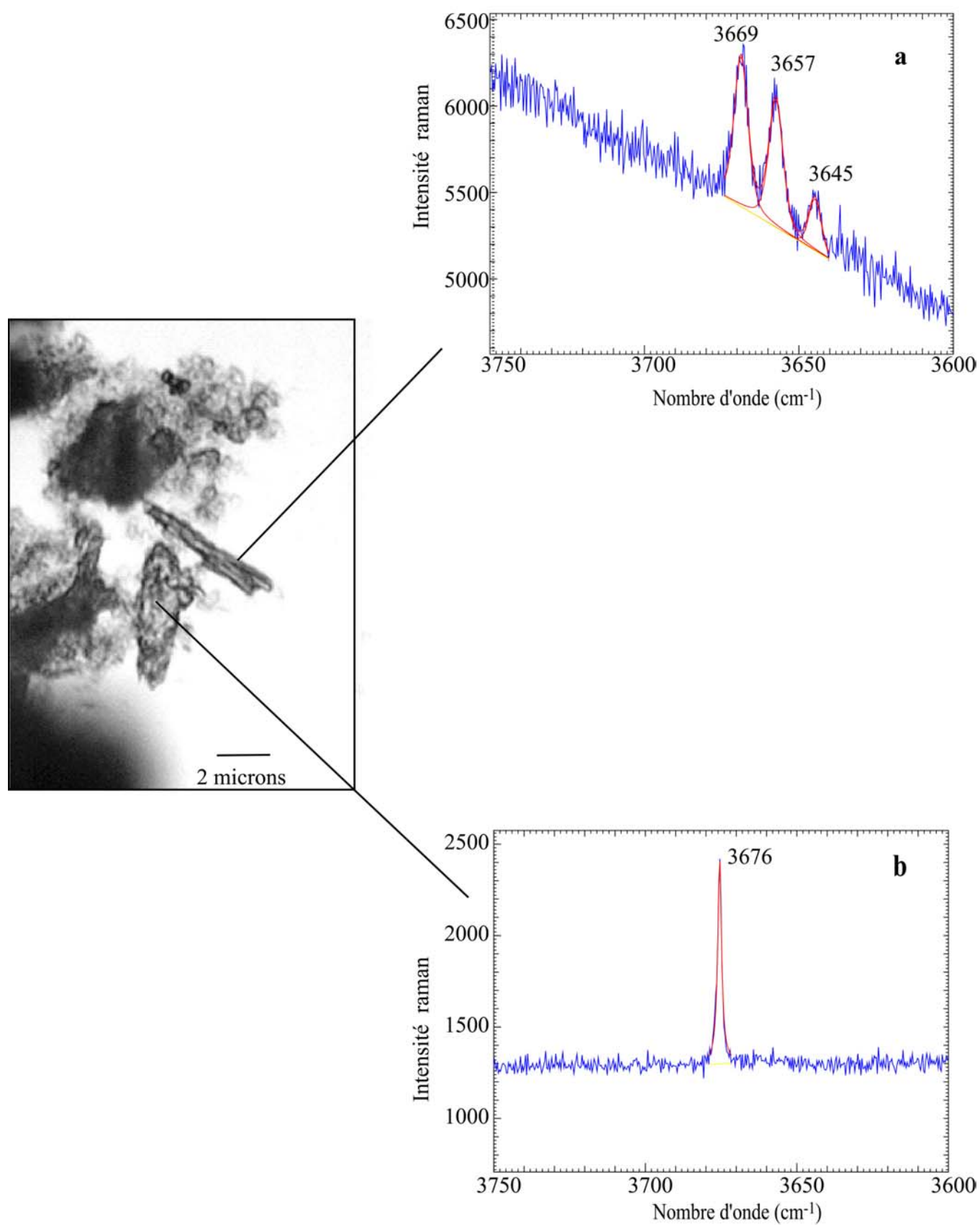


Figure I-10 : Spectres Raman de la mangannocummingtonite (a) et du talc (b) pour la composition nominale correspondant à $X_{Mn} = 0,9$, le long du joint richtérite - manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{NNO}$).

Le joint trémolite - manganocummingtonite

Le long du joint trémolite - manganocummingtonite, les variations devraient concerner uniquement les sites M4. Le calcium des deux sites M4 de la trémolite devrait être remplacé par du manganèse pour former la manganocummingtonite. Le site A restant toujours vacant, les nombres d'ondes des bandes de vibration doivent être inférieurs à 3680 cm^{-1} . La bande E $^{[M4]}[\text{CaCa}]\text{Mg}_3\text{-OH}$ à 3675 cm^{-1} doit progressivement être remplacée par la bande G' de type $^{[M4]}[\text{MnMn}]\text{Mg}_3\text{-OH}$. Cependant, on sait que le manganèse peut remplacer le calcium de la trémolite pour produire la manganocummingtonite et que la structure de la manganocummingtonite est différente de celle idéalement attendue car son spectre présente quatre bandes contre une seule pour la trémolite. Le manganèse n'entre donc pas uniquement en sites M4 à la place du calcium mais aussi en sites M1,2,3 à la place du magnésium. Ceci entraîne une délocalisation du magnésium vers les sites M4 également. La figure I-11 montre les spectres infrarouge, décomposés en Gaussiennes, empilés le long du joint. Toutes les bandes sont également récapitulées dans le tableau I-12. On remarque plusieurs étapes dans l'incorporation du manganèse pour aboutir à la manganocummingtonite.

Jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,2$, le manganèse entre en sites M4 à la place du calcium. La bande E, à 3675 cm^{-1} , $^{[M4]}[\text{CaCa}]\text{Mg}_3\text{-OH}$ reste la bande principale. Une nouvelle composante, la bande G, $^{[M4]}[\text{CaMn}]\text{Mg}_3\text{-OH}$ est observée à 3671 cm^{-1} . Les intensités des bandes F et G', correspondant respectivement aux environnements $^{[M4]}[\text{CaMg}]$ et $^{[M4]}[\text{MgMg}]$ diminuent. Le magnésium initialement dans les sites M4 du pôle trémolite est progressivement remplacé par du manganèse.

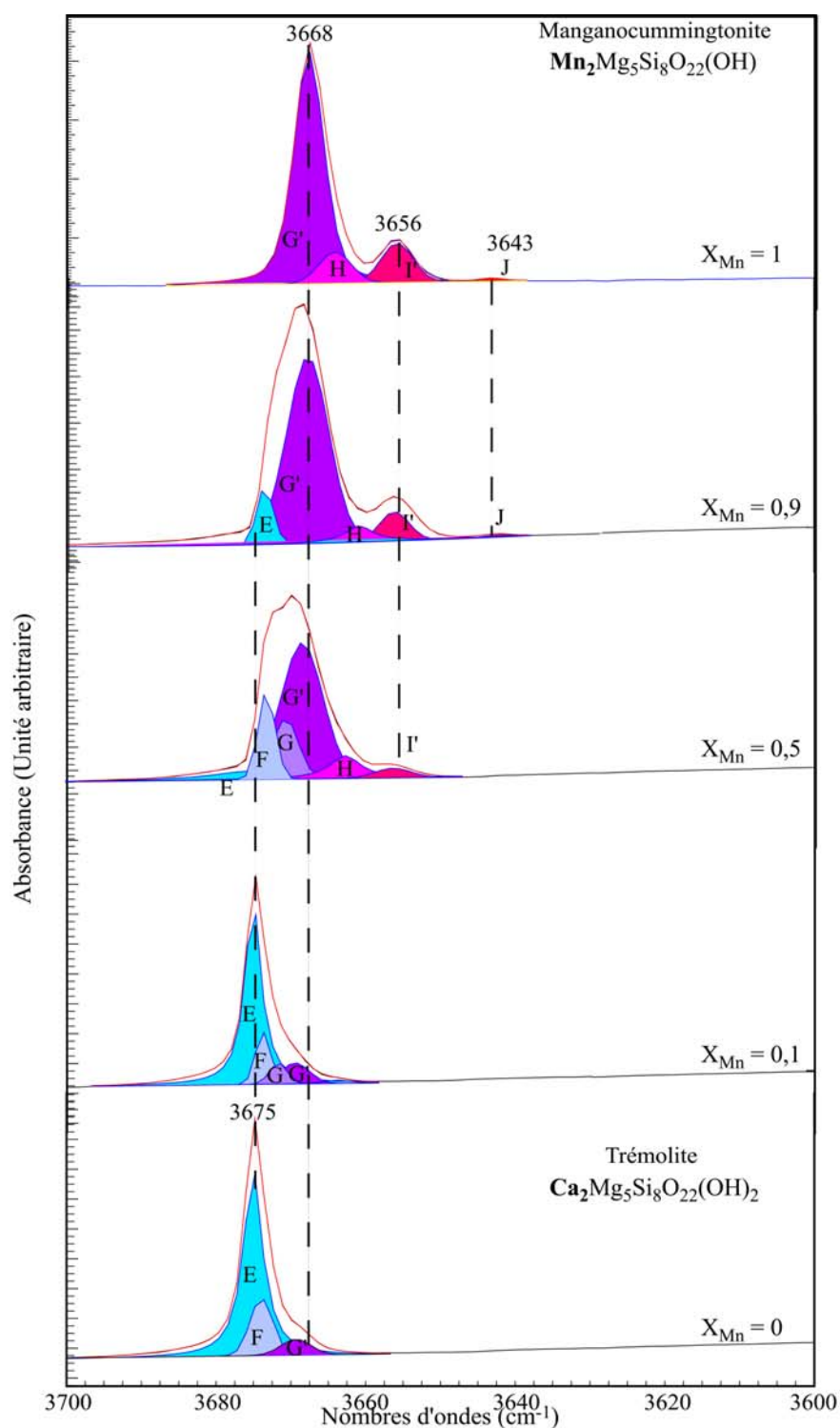
De $0,3 \leq X_{\text{Mn}} \leq 0,6$, l'intensité de la bande E à 3675 cm^{-1} diminue considérablement. Elle est relayée par les bandes F, G et G' avec des paires (CaMg), (CaMn) et (MnMn) respectivement, en sites M4. La bande G', préalablement attribuée à $^{[M4]}[\text{MgMg}]$, est désormais attribuée à $^{[M4]}[\text{MnMn}]$. Le nombre d'ondes de ces deux bandes doit être sensiblement le même. Egalement, on observe l'apparition d'une bande I à 3658 cm^{-1} . Della Ventura *et al.* (1996) montrent que chaque nouveau cation métallique en sites M1,3 entraîne une chute du nombre d'ondes de $\sim 15\text{ cm}^{-1}$. La nouvelle bande I est due au manganèse en sites M1,3 avec des triplets (MgMgMn) adjacents aux groupements hydroxyles. Cette intrusion du manganèse oblige le magnésium à migrer de nouveau vers les sites M4, il en résulte la croissance d'intensité de la bande F.

De $0,7 \leq X_{\text{Mn}} \leq 1$, la bande E disparaît car il n'y a plus de calcium dans le système pour $X_{\text{Mn}} = 1$. La nouvelle bande majeure est la bande G' qui se situe à 3670 cm^{-1} , elle est due à la configuration $^{[M4]}[\text{MnMn}]\text{Mg}_3\text{-OH}$. Le manganèse s'agence en doublets (MnMn) en sites M4. Cette bande principale est accompagnée des bandes déjà décrites pour le pôle manganocummingtonite. Le spectre de la composition nominale $X_{\text{Mn}} = 0,9$, montre une bande intense à 3676 cm^{-1} mais cette bande, modélisée en Lorentzienne, correspond au spectre du talc comme en attestent les spectres issus des micro-analyses Raman sur cet échantillon (figures I-8 a et b). La bande J apparaît, elle est due à une nouvelle configuration octaédrique avec des occupations de sites M1,3 de type MgMn_2 , elle se situe autour de 3644 cm^{-1} , le manganèse supplémentaire en sites M1,3 entraîne encore un décalage vers les plus bas nombres d'ondes d'environ 15 cm^{-1} . Son intensité reste faible et sa position approximative car toutes les possibilités sont envisagées pour l'occupation des sites M4 avec cette configuration octaédrique.

En ciblant sur le minéral à analyser, les résultats micro-Raman démontrent l'effet de la superposition des deux spectres, celui de la manganocummingtonite et celui du talc, observé dans l'infrarouge, à partir d'échantillon dilué dans une pastille de KBr.

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Bande E □(CaCa)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité	3675 3 6,07	3675 2,8 5,52	3675 3,8 6,55	3675 7 2,31	3676 12,8 1,47	3676 12,6 0,72	3676 7 1,10	3676 8 1,53		3676 4,2 3,31	
Bande F □(CaMg)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité	3673 3,6 1,44	3674 2,6 0,95	3674 4 0,78	3674 3 2,07	3674 2,8 1,92	3674 2,6 1,05	3674 2,8 1,52	3674 2,8 1,41	3674 2,6 0,67		
Bande G □(CaMn)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité		3671 3 0,46	3671 3 0,20	3671 4 0,93	3672 4 1,21	3672 4 1,11	3672 4 1,99	3672 4 1,81	3672 4,8 1,72		
Bande G' □(MgMg)Mg ₃ -OH puis D' □(MnMn)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité	3670 4,6 0,54	3669 5 0,75	3669 4,6 0,34	3669 7,2 2,61	3670 7,8 4,18	3670 6,6 4,10	3670 6,2 4,20	3670 6,2 4,67	3669 6,6 5,69	3670 7,2 4,65	3668 4,8 4,74
Bande H □(MgMn)Mg ₃ -OH	Position Largeur Intensité		3663 4,2 0,15	3663 3,8 0,11	3663 4,6 0,44	3663 3,4 0,19	3664 5 0,78	3663 5,2 0,61	3663 5 0,53	3663 4,4 0,49	3663 3,6 0,18	3664 5 0,58
Bande I □(CaMg)Mg ₂ Mn- OH	Position Largeur Intensité				3658 6,6 0,10	3659 7,8 0,39	3658 5,8 0,26	3658 6 0,61	3658 6,4 1,08	3658 4,6 0,63		
bande I' □(MnMn)Mg ₂ Mn- OH	Position Largeur Intensité									3656 4,6 0,35	3658 5,6 1,08	3656 5 0,72
bande J □(? ?)MgMn ₂ -OH	Position Largeur Intensité								3645 5,4 0,07	3644 4 0,04	3644 3,8 0,09	3643 3 0,03

Tableau I-12 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives pour les bandes nommées de E à J dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques du joint trémolite – manganocummingtonite (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO et 750°C, 3 kbars, NNO pour la manganocummingtonite).



Les bandes	E	3675	[M4] _(CaCa) [M1,3] _{Mg3} -OH
	F	3673	[M4] _(CaMg) [M1,3] _{Mg3} -OH
	G	3670	[M4] _(CaMn) [M1,3] _{MgMn2} -OH
	G'	3668	[M4] _(MgMg) [M1,3] _{Mg3} -OH puis [M4] _(MnMn) [M1,3] _{Mg3} -OH
	H	3664	[M4] _(MnMg) [M1,3] _{Mg3} -OH
	I'	3656	[M4] _(MnMn) [M1,3] _{Mg2Mn} -OH
	J	3643	[M4] _(? ?) [M1,3] _{MgMn2} -OH

Figure I-11 : Evolution des spectres infrarouge décomposés en Gaussiennes le long du joint trémolite - manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH.

(T = 700°C, P = 1 kbar, fO₂ = NNO et 750°C, 3 kbar, NNO pour la manganocummingtonite)

I-4 Conclusions

Les conditions de température, 700°C, pression, 1 kbar, et de fugacité d'oxygène imposées par le tampon solide NNO ont permis de synthétiser des richtérites et trémolites en substituant du manganèse au calcium en sites M4. A 750°C, 3 kbar et NNO+1, on a pu synthétiser la manganocummingtonite, équivalent manganésifère de la trémolite.

Les trois séries, richtérite - Mn-richtérite, richtérite - manganocummingtonite et trémolite – manganocummingtonite, indiquent des solutions solides partielles. Les paragenèses obtenues sont composées d'amphiboles proches des pôles Mn-richtérite, trémolite et manganocummingtonite, associées à des phases annexes comme la rhodonite, le diopside et le talc, respectivement.

A partir du pôle richtérite, le remplacement progressif du calcium par le manganèse entraîne des diminutions des paramètres de maille, suivant le rayon ionique moyen des cations en sites M4 (Na, Ca, Mn). A partir du pôle trémolite, selon le taux de substitution Ca-Mn, les évolutions des paramètres de maille montrent des passages régressifs et d'autres de croissance.

La spectrométrie infrarouge, dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements OH, a confirmé la présence du manganèse en sites M4 dans la Mn-richtérite. La présence de ce manganèse influe sur le site A. un manganèse favorise la délocalisation du sodium en site A, ce qui aboutit parfois au départ de ce sodium, comme en atteste l'augmentation du nombre de site A vacants dans la structure. la présence de deux manganèses en site M4 produit une amphibole à site A vacant, telle la manganocummingtonite. Les analyses par FTIR sur ce minéral ont également montré les difficultés du manganèse à intégrer simultanément ces deux sites M4, alors que, 40% de Mn suffisent pour qu'il incorpore l'un des sites M1,2,3, préalablement occupés par le magnésium. la structure de la manganocummingtonite n'est donc pas conforme à celle attendue car on observe une distribution Mg/Mn sur l'ensemble des sites M de l'amphibole. Le manganèse peut difficilement occuper seul les sites M4, comme le calcium de la trémolite. Il doit se partager entre les sites M4 et M1,2,3 car il a la capacité d'occuper tous les types de site M de l'amphibole. Ce partage n'intervient pas lorsqu'il est couplé au sodium en site M4 dans la richtérite, mais seulement lorsqu'il Mn occupe plus de 50% des sites M4 dans la trémolite.

Les compositions des pôles des amphiboles ne sont donc jamais conformes aux stœchiométries attendues :

- les richtérite et Mn-richtérite présentent un déficit en sodium en site A
- la trémolite présente un déficit en calcium en sites M4
- la mangnocummingtonite présente un partage Mg-Mn sur l'ensemble des sites M

Le récapitulatif des Gaussiennes utilisées pour les décompositions (Tableau I-13) et l'ensemble des spectres infrarouge le long des trois joints étudiés dans ce chapitre permet de se rendre compte des effets du manganèse sur la structure de l'amphibole (Figure I-12).

Nom	Position	Attribution	
A	3741	$^{[Am]}$ Na(NaCa)Mg ₃ - OH	
A'	3730	$^{[A2/m]}$ Na(NaCa)Mg ₃ - OH	Della Ventura <i>et al.</i> (1998)
A''	3729	$^{[A2]}$ Na(NaCa)Mg ₃ - OH	
B	3711	$^{[A2/m]}$ Na(CaCa)Mg ₃ - OH	
B'	3719	$^{[A2/m]}$ Na(MnMn)Mg ₃ - OH	
B''	3707	$^{[A2/m]}$ Na(MnMn)Mg ₂ Mn - OH	
C	3684	\square (NaNa)Mg ₃ - OH	
D	3675	\square (NaCa)Mg ₃ - OH	
D'	3670	\square (NaMn)Mg ₃ - OH	
E	3675	\square (CaCa)Mg ₃ - OH	Gottschalk <i>et al.</i> (1998)
F	3674	\square (CaMg)Mg ₃ - OH	
G	3671	\square (CaMn)Mg ₃ - OH	
G'	3670	\square (MgMg)Mg ₃ - OH	Hawthorne <i>et al.</i> (1997)
	3668	\square (MnMn)Mg ₃ - OH	Reece <i>et al.</i> (2000)
H	3664	\square (MgMn)Mg ₃ - OH	
I	3658	\square (CaMg)Mg ₂ Mn - OH	
I'	3656	\square (? Mn)Mg ₂ Mn - OH	Reece <i>et al.</i> (2000)
J	3644	\square (? ?)MgMn ₂ - OH	Reece <i>et al.</i> (2000)

Tableau I-13 : Récapitulatif des positions et attributions des bandes de vibration des groupements OH des amphiboles étudiées au cours du chapitre I.

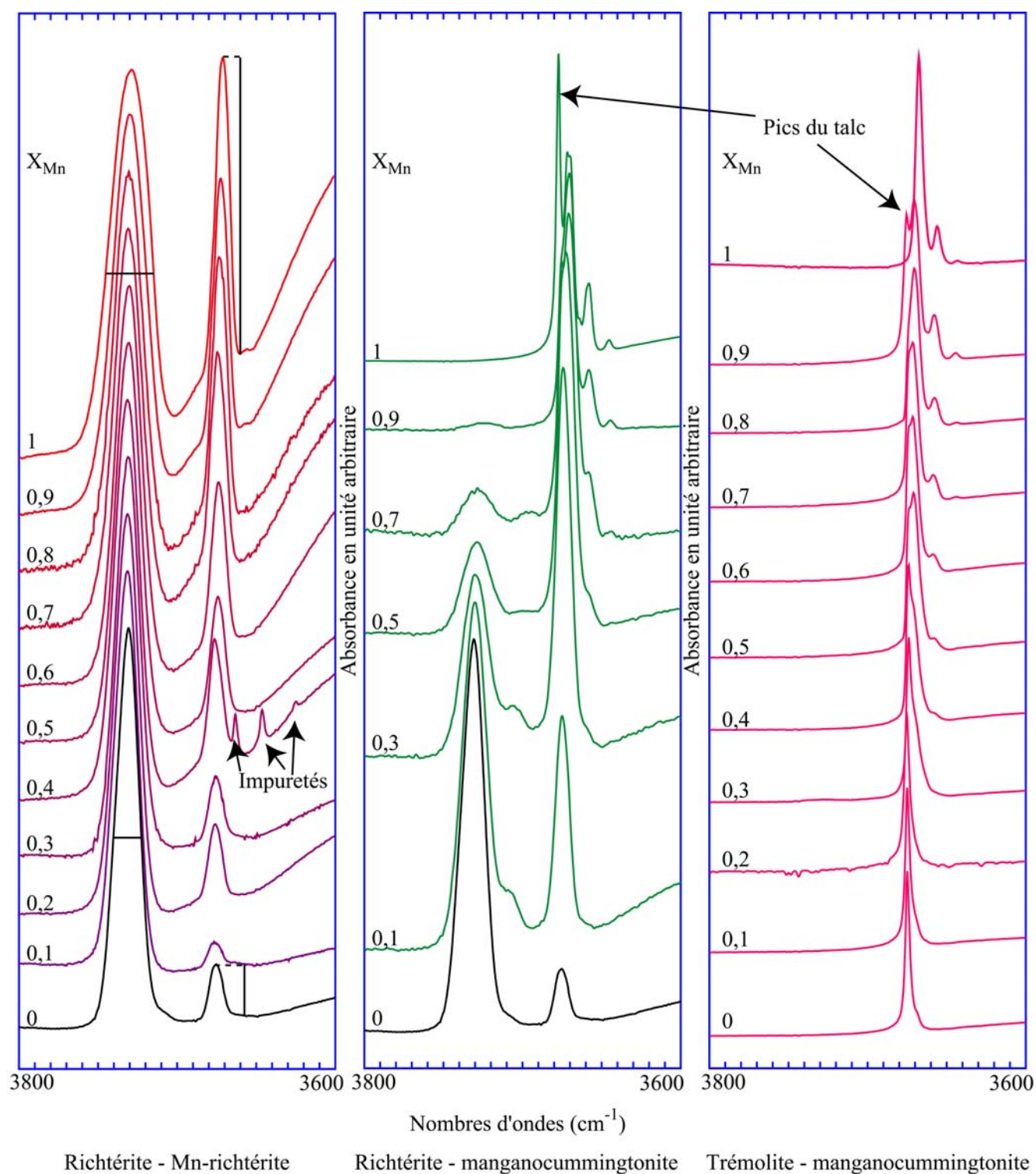


Figure I-12 : Récapitulatif des spectres infrarouges empilés le long des joints richtérite - Mn-richtérite, richtérite - manganocummingtonite et trémolite - manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

La présence de Mn en site M4 confirme également l'influence de la composition des sites M4 sur les valeurs du paramètre a et de l'angle β comme l'ont suggéré Oberti et Ghose (1993) et comme le montrent la figure I-13 et le tableau I-13. L'augmentation du rayon ionique moyen des cations en site M4 est directement responsable de la hausse des valeurs de l'angle β .

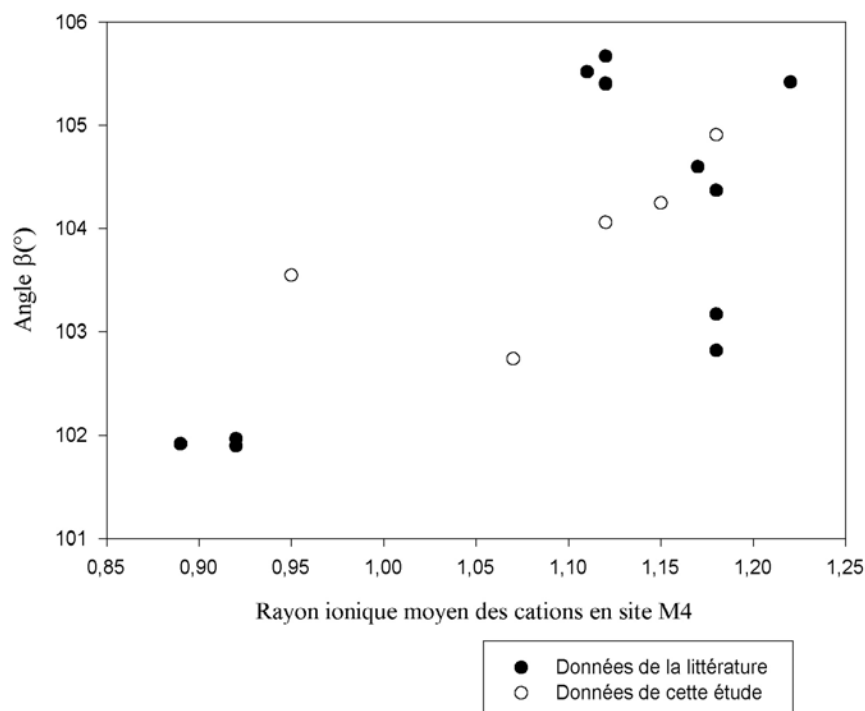


Figure I-13 : Evolution de l'angle β en fonction du rayon ionique moyen des cations en sites M4.

Nom	N°	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	$\langle r_{M4} \rangle$ (Å)	Références
Richtérite	1	9,91	17,99	5,27	104,3	911,3	1,15	Cette étude
Mn-richtériite	2	9,74	17,96	5,27	102,7	899,1	1,07	Cette étude
Trémolite	3	9,85	17,93	5,27	104,1	902,8	1,12	Cette étude
Manganocummingtonite	4	9,72	18,06	5,30	103,6	905,2	0,95	Cette étude
Ungarettiite	5	9,87	18,09	5,30	104,9	915,1	1,18	Cette étude
Fluor-cannilloite	6	9,83	17,91	5,30	105,4	899,2	1,12	Hawthorne <i>et al.</i> (1996)
Magnésio-hastingsite	7	9,98	18,01	5,29	105,4	916,2	1,12	Semet (1973)
Holmquistite	8	9,47	17,84	5,28	102	872	0,92	Caballero <i>et al.</i> (1998)
Cummingtonite	9	9,51	18,19	5,33	101,9	902,2	0,90	Fischer (1966)
Kornite	10	9,94	17,80	5,30	105,5	903,9	1,11	Armbuster <i>et al.</i> (1993)
Eckermannite	11	9,76	17,89	5,28	103,2	898,5	1,18	Hawthorne <i>et al.</i> (1992)
Fluor-eckermannite	12	9,67	17,92	5,27	102,8	890,2	1,18	Oberti <i>et al.</i> (1999)
Joesmithite	13	9,88	17,88	5,23	105,7	889,3	1,12	Moore (1969)
Grunérite	14	9,56	18,39	5,34	101,9	918,9	0,92	Finger (1969a)
Leakeïte	15	9,82	17,84	5,29	104,4	897,1	1,18	Hawthorne <i>et al.</i> (1992)
Kozulite	16	9,99	18,11	5,30	104,6	928	1,17	Nambu <i>et al.</i> (1970)
Richtérite à strontium	17	10,15	18,16	5,27	105,4	935	1,22	Robert <i>et al.</i> (1993)

Tableau I-14 : Valeurs des paramètres, du volume de maille et du rayon ionique moyen des cations occupant les sites M4 des amphiboles.
Données issues de cette étude et de la littérature.

Chapitre II

Incorporation du manganèse dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles.

II-1 Paragenèses

Nous traitons dans ce chapitre l'incorporation du manganèse dans les sites ^[6]M1,2,3, dans les amphiboles calciques et sodi-calciques. De très nombreux cations peuvent occuper ces sites, et particulièrement le manganèse.

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, ici $X_{Mn} = Mn / (Mg + Mn)$.

a- Amphiboles sodi-calciques : remplacement de Mg par Mn le long du joint richtérite – richtérite à manganèse.

La formule chimique nominale de la richtérite est $Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Le magnésium y occupe les cinq octaèdres M1,2,3. On a cherché à remplacer le magnésium par du manganèse dans ces sites et à obtenir ainsi une richtérite à manganèse, de formule théorique idéale : $Na(NaCa)Mn_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

Les conditions de synthèse choisies ont été 700°C, 1 kbar avec des fugacités d'oxygène imposées par différents assemblages tampons : Magnétite-Wüstite (MW) pour les conditions réductrices, Nickel-Oxyde de Nickel (NNO) pour les conditions intermédiaires et Hématite-Magnétite (HM) pour les conditions les plus oxydantes. Le manganèse est un élément à valences variables, dans les silicates on le retrouve à l'état Mn^{2+} ou Mn^{3+} . Il est important de faire varier les conditions de fugacité d'oxygène pour évaluer la stabilité de Mn^{2+} dans les amphiboles ou l'effet de Mn^{3+} sur la structure, en conditions oxydantes. Les conditions réductrices excluent la présence de Mn^{3+} , elles montrent ainsi les teneurs

maximales en Mn^{2+} possible dans les amphiboles. Les synthèses ont été réalisées en autoclave à joint froid pour une durée d'une semaine.

Les paragenèses obtenues sont reportées dans le tableau II-1. Le long du joint richtérite - richtérite à manganèse, ces paragenèses observées en conditions MW et NNO sont semblables. Le domaine monophasé est plus étendu en conditions NNO (jusqu'à $X_{Mn} = 0,5$), qu'en conditions plus réductrices, MW (jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$). Dans les deux cas, à partir de $X_{Mn} = 0,7$, l'amphibole n'est plus stable, elle laisse place à l'assemblage sérandite, bustamite, rhodonite.

En conditions oxydantes HM, dès $X_{Mn} = 0,2$, le diopside et le quartz coexistent avec l'amphibole, puis pour $X_{Mn} = 0,5$, la bixbyite cristallise également. A partir de $X_{Mn} = 0,7$, l'amphibole n'est pas plus stable.

X_{Mn}	Paragenèses en conditions MW	Paragenèses en conditions NNO	Paragenèses en conditions HM
0	Amphibole	Amphibole	Amphibole
0,1	Amphibole	Amphibole	Amphibole
0,2	Amphibole + (Sérandite)	Amphibole	Amphibole + Diopside + (Quartz)
0,3	Amphibole + Sérandite	Amphibole	Amphibole + Diopside + Quartz
0,4	Amphibole + Sérandite	Amphibole	Amphibole e + Diopside + Quartz
0,5	Amphibole + Sérandite	Amphibole + Sérandite	Amphibole + Diopside + Quartz + (Bixbyite)
0,6	Amphibole + Sérandite	Amphibole + Sérandite	Amphibole + Diopside + Quartz + Bixbyite
0,7	Amphibole + Sérandite	(Amphibole) + Sérandite	(Amphibole) + Diopside + Quartz+ Bixbyite
0,8	Sérandite + Bustamite + (Rhodonite)	Sérandite + Bustamite + (Rhodonite)	Diopside + Quartz + Bixbyite
0,9	Sérandite + Bustamite + Rhodonite	Sérandite + Bustamite + Rhodonite	Diopside + Quartz + Bixbyite
1	Sérandite + Bustamite + Rhodonite	Sérandite + Bustamite + Rhodonite	Diopside + Quartz + Bixbyite

Tableau II-1 : Produits de synthèse obtenus le long du joint richtérite - richtérite à manganèse en conditions MW, NNO et HM (T = 700°C, P = 1 kbar).

Les minéraux apparaissant dans les paragenèses avec les amphiboles sont :

La bixbyite : Mn_2O_3

La bustamite : $CaMn(SiO_3)_2$

Le diopside : $CaMgSi_2O_6$

Le quartz : SiO_2

La rhodonite : $MnSiO_3$

La sérandite : $Na(Mn,Ca)_2Si_3O_8(OH)$

b- Amphiboles calciques : remplacement de Mg par Mn le long du joint trémolite – trémolite à manganèse.

La trémolite est une amphibole calcique dont la formule chimique théorique idéale est $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. En réalité, la structure de la trémolite inclut systématiquement une fraction mineure de cummingtonite ($^{[M4]}Mg_2^{[M1,2,3]}Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$) d'environ 10% (molaires) dans les trémolites naturelles comme dans les trémolites de synthèse (Jenkins, 1987; Graham *et al.*, 1989; Ahn *et al.*, 1991; Pawley *et al.*, 1993; Maresch *et al.*, 1994). Un gel, visant une composition enrichie en magnésium, $^{[M4]}(Ca_{1,8}Mg_{0,2})^{[M1,2,3]}Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, a été utilisé comme produit de départ. Le magnésium occupe les cinq octaèdres M1,2,3. Nous avons cherché à remplacer le magnésium par du manganèse dans ces sites afin d'obtenir une Mn-trémolite de formule idéale: $^{[M4]}Ca_2^{[M1,2,3]}Mn_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

Les conditions choisies ont été 700°C, 1 kbar avec des fugacités d'oxygène imposées par l'assemblage HM pour une durée de synthèse d'une semaine. Après les résultats obtenus sur la richtérite, seuls les synthèses en conditions oxydantes présentent un réel intérêt. Les conditions plus réductrices (HM et NNO) limitent la possibilité à Mn^{3+} d'incorporer les amphiboles. La structure de l'amphibole n'est rapidement plus stable avec Mn^{2+} uniquement en site octaédrique. Les produits de synthèse obtenus le long du joint trémolite - trémolite à manganèse sont indiqués dans le tableau II-2.

X_{Mn}	Paragénèses
0	Trémolite + (cristobalite)
0,1	Trémolite + (cristobalite)
0,2	Trémolite + (quartz)
0,3	Trémolite + quartz+ pyrolusite + bustamite + clinoenstatite
0,4	(Trémolite) + quartz+ pyrolusite + bustamite + clinoenstatite
0,5	Quartz + (pyrolusite) + (bustamite) + (clinoenstatite)
0,6	Quartz + (pyrolusite) + (bustamite) + (clinoenstatite)
0,7	Quartz + (pyrolusite) + (bustamite) + (clinoenstatite)

Tableau II-2 : Produits de synthèse obtenus le long du joint trémolite - trémolite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = HM).

Les minéraux apparaissant dans les paragénèses avec les amphiboles sont :

La bustamite : $CaMn(SiO_3)_2$

Le cristobalite : SiO_2

La pyrolusite : MnO_2

Le quartz : SiO_2

La clinoenstatite : $Mg_2Si_2O_6$

Malencontreusement, la cristobalite est présente avec la trémolite, dans le produit de synthèse obtenu à partir du gel initial de composition «trémolite». Elle traduit un écart à la stœchiométrie du gel de départ. Jusqu'à $X_{Mn} = 0,4$, la trémolite manganifère est stable, ce n'est plus vrai au-delà puisque de nouvelles phases apparaissent. La présence de quartz, de pyrolusite, de bustamite et de clinoenstatite, à partir de $X_{Mn} = 0,3$, dans le composé de départ, indique la limite supérieure du taux d'incorporation du manganèse dans cette amphibole. D'autre part, la présence de pyrolusite (MnO_2), où le manganèse est présent sous la forme Mn^{4+} , reflète les conditions de synthèse oxydantes imposées par le tampon HM.

II-2 Analyses par microsonde électronique

Les observations à l'œil nu de la variation de couleur des produits de synthèse, présentées sur la figure II-1, concernent la substitution de Mg par Mn dans les amphiboles sodi-calciques en conditions HM

L'augmentation de la teneur en manganèse entraîne progressivement un changement de couleur, du blanc vers le fuschia. Cette coloration est caractéristique de la présence du cation Mn^{3+} , comme dans le cas du rose de la piémontite pour les épidotes ou du pourpre de la ungarettiite pour les amphiboles. Cette couleur est discernable dès $X_{Mn} = 0,12$ mais principalement marquée à partir de $X_{Mn} = 0,16$. Au-delà de cette composition la coloration apparente reste identique.

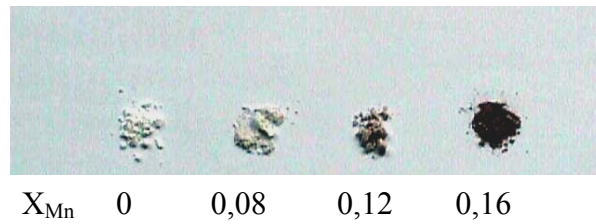


Figure II-1 : Variation de la couleur des produits de synthèse le long du joint richtérite - richtérite à manganèse en condition HM.

Ces observations ont amené à resserrer le pas (de 0,1 à 0,01 en valeurs de X_{Mn}) entre les différentes compositions nominales initiales et jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$. Pour assurer la cohérence des résultats, ce pas restreint à 0,01 entre $X_{Mn} = 0,15$ et $X_{Mn} = 0,2$ a demandé des vérifications des compositions nominales par la microsonde électronique (Tableau II-3), dans la mesure du possible en fonction de la taille des grains.

Les images MEB d'une richtérite (Figure II-2) et aussi d'une trémolite (Figure II-3) montrent l'aspect et la taille des cristaux synthétisés.

Composition chimique											
X _{Mn} nominal	0	0,05	0,1	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,40	0,50
Na ₂ O	6,55	5,90	6,05	6,47	4,83	7,22	7,42	7,43	6,89	5,80	6,61
CaO	7,06	6,14	5,69	6,16	5,81	5,60	4,99	5,26	4,98	7,87	4,59
SiO ₂	57,16	53,22	53,47	56,84	56,77	54,59	54,15	55,29	53,25	52,84	51,25
MnO	0,00	1,50	3,26	4,89	3,86	7,09	6,86	7,77	8,33	9,20	13,79
MgO	23,92	21,57	20,37	20,64	22,50	17,46	17,06	17,60	17,96	16,75	12,63
Total	94,69	88,33	88,84	95,00	93,77	91,96	90,48	93,35	91,41	92,46	88,87
Formules structurales, calculées sur la base de 23 atomes d'oxygène											
Na	1,78	1,73	1,77	1,79	1,33	2,09	2,17	2,12	2,02	1,70	2,04
Ca	1,06	0,99	0,92	0,94	0,88	0,89	0,84	0,83	0,80	1,27	0,78
Si	8,02	8,04	8,09	8,10	8,05	8,14	8,18	8,14	8,04	7,97	8,17
Mn ²⁺	0,00	0,19	0,42	0,59	0,93	0,90	0,88	0,97	1,06	1,18	1,86
Mg	5,00	4,86	4,59	4,38	4,76	3,88	3,84	3,86	4,04	3,77	3
Total	15,87	15,82	15,79	15,80	15,90	15,90	15,91	15,92	15,97	15,88	15,85
X _{Mn} observé	0	0,04	0,08	0,12	0,163	0,188	0,186	0,201	0,208	0,24	0,38

Tableau II-3 : Analyses à la microsonde électronique des amphiboles obtenues le long du joint richtérite - richtérite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = HM). La teneur en manganèse est indiqué sous la forme MnO, bien que l'on sache qu'une fraction de Mn soit présent à l'état Mn³⁺.

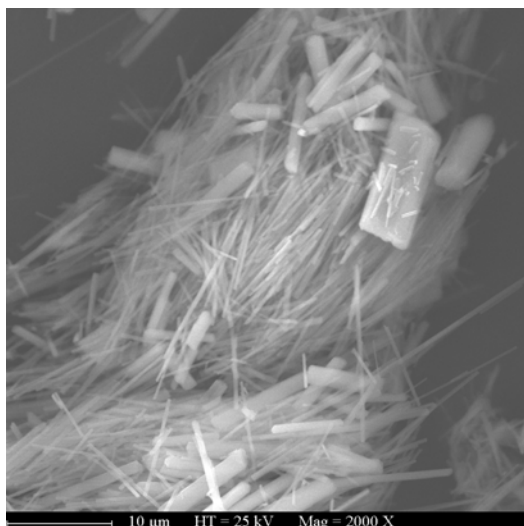


Figure II-2 : Image MEB de la richtérite pour le produit de synthèse issu de la composition $X_{Mn} = 0,16$ ($T = 700^{\circ}C$, $P = 1$ kbar, $f_{O_2} = HM$).

La richtérite de composition nominale $X_{Mn} = 0,16$ présente deux faciès distincts d'amphiboles comme le montre la photographie MEB de la figure II-2, l'une en de fines baguettes allongées et l'autre de morphologie plus trapue.

Le long du joint trémolite - trémolite à manganèse, les résultats d'analyses sont toujours aussi délicats à obtenir compte tenu de la dimension des cristaux d'amphiboles calciques, semblable à celle des amphiboles sodi-calciques. La photographie MEB d'une trémolite à $X_{Mn} = 0,2$ (Figure II-3) illustre les dimensions hétérogènes des cristaux obtenus.

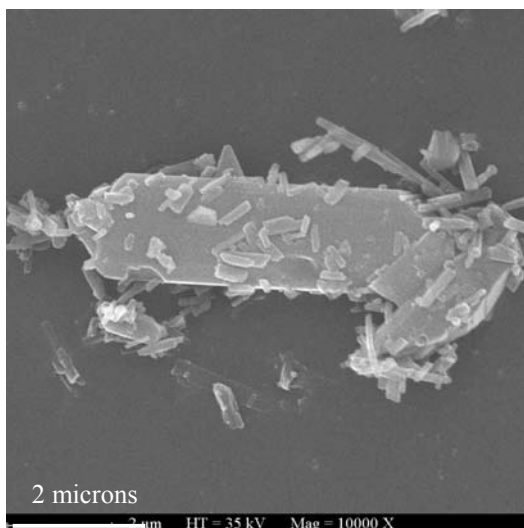


Figure II-3 : Image MEB de la trémolite pour le produit de synthèse issu de la composition $X_{Mn} = 0,2$ ($T = 700^{\circ}C$, $P = 1$ kbar, $f_{O_2} = HM$).

La synthèse de la composition correspondant au pôle nominal « trémolite », enrichi en magnésium, aurait dû permettre d'obtenir une trémolite synthétique, enrichie en Mg, monophasée. L'amphibole synthétisée ne correspond pas à celle attendue car l'excès de magnésium en sites M4 n'est pas vérifié. Nous sommes, en fait, en présence d'une trémolite proche de son pôle idéal, $\square Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. L'excès de magnésium habituel, qui n'a pas été observé, peut être présent sous forme de brucite, périclase ou forstérite, minéraux non détectés par DRX. La présence en trace de cristobalite indique un excès de silicium. Il

apparaît à la vue de ces résultats que les teneurs en calcium restent constantes (2 apuf), avec un remplissage total des sites M4 par Ca^{2+} . Le long du joint, sachant que le calcium occupe exclusivement les sites M4, le manganèse entre bien en sites M1,2,3 à la place du magnésium. La limite supérieure de teneur en manganèse dans la trémolite, en sites M1,2,3, est approximativement de 2 apuf ($X_{\text{Mn}} = 0,37$, d'après les analyses par microsonde électronique) soit une occupation octaédrique proche de Mg_3Mn_2 . Au-delà de cette valeur, les compositions des amphiboles à Mn sont très éloignées des teneurs nominales, leurs compositions diffèrent de celles attendues. Les occupations des cinq sites octaédriques M1,2,3 restent constantes de type Mg_3Mn_2 , ce qui semble être la teneur maximale de manganèse en site octaédrique dans la richtérite.

Composition chimique						
X_{Mn} nominal	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
CaO	13,3	15,3	12,3	12,9	11,1	13,9
SiO ₂	56,5	54,9	50,8	55,8	51,7	52,8
MnO	0,0	6,1	15,8	15,2	18,5	16,6
MgO	22,4	20,4	15,5	14,3	16,5	15,9
Total	92,2	96,7	94,4	98,2	97,8	99,2
Formules structurales, calculées sur la base de 23 atomes d'oxygène						
Ca	2,0	2,3	2,0	2,0	1,8	2,2
Si	8,1	7,8	7,7	8	7,6	7,7
Mn ²⁺	0,0	0,7	2,1	1,9	2,3	2,0
Mg	4,8	4,3	3,5	3,1	3,6	3,4
Total	14,9	15,1	15,3	15,0	15,3	15,3
X_{Mn} observé	0	0,14	0,37	0,38	0,39	0,37

Tableau II-4 : Analyses à la microsonde électronique le long du joint trémolite - trémolite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = HM).

II-3 Caractérisation de Mn^{3+}

a- Analyses optiques, mesures de réflectance

L'observation de changement de couleur le long du joint richtérite - richtérite à manganèse en condition HM a amené à effectuer des mesures en réflectance diffuse afin de confirmer la probable présence de Mn^{3+} dans ces échantillons.

La figure II-4 présente trois mesures effectuées sur différentes amphiboles : la ungarettiite $\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$ (cf. Chapitre VII) et deux richtérites à manganèse avec $X_{\text{Mn}} = 0,05$ et $0,20$. La présence de Mn^{3+} dans la ungarettiite est connue et indiscutable (Hawthorne *et al.*, 1995), son spectre présente une bande dans le proche infrarouge, vers 650 nm. Cette bande est comparable à celle observée dans la piémontite $\text{Ca}_2(\text{Al,Mn,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ (Platonov, 1976). Pour cette raison, le spectre de la ungarettiite a été utilisé comme spectre de référence pour caractériser la présence de Mn^{3+} dans nos richtérites. Ainsi, la richtérite à manganèse avec $X_{\text{Mn}} = 0,05$ ne montre aucune absorption sélective, tout le manganèse est à l'état Mn^{2+} alors que la richtérite à manganèse avec $X_{\text{Mn}} = 0,20$ présente la même bande que la ungarettiite, vers 650 nm, qui confirme donc la présence de Mn^{3+} .

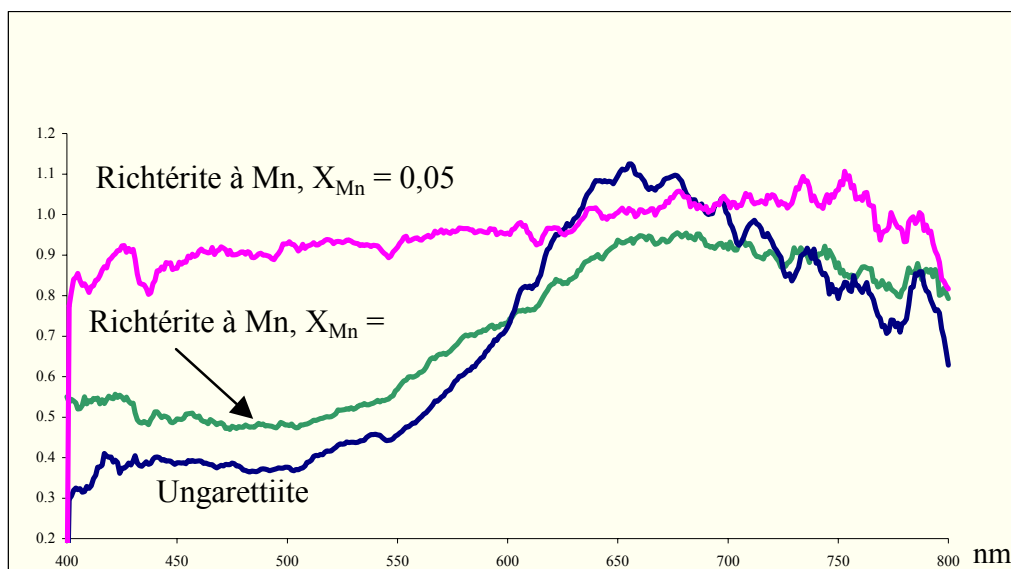


Figure II-4 : Courbes de réflectance diffuse de différentes amphiboles, dans le domaine spectral 400 - 800 nm ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$).

b- Résultats EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Plusieurs échantillons d'amphiboles ont été envoyés à Stanford en vue d'analyses EXAFS pour déterminer l'état d'oxydation du manganèse dans les sites octaédriques. Les compositions des ces richtérites situées le long du joint richtérite – richtérite à manganèse et synthétisées en conditions HM, sont les suivantes :

Richtérite 1 : $X_{\text{Mn}} = 0,08$ $\text{Na}_{0,69}(\text{Na}_{1,08}\text{Ca}_{0,92})(\text{Mg}_{4,59}\text{Mn}_{0,42})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Richtérite 2 : $X_{\text{Mn}} = 0,12$ $\text{Na}_{0,73}(\text{Na}_{1,06}\text{Ca}_{0,94})(\text{Mg}_{4,38}\text{Mn}_{0,59})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Richtérite 3 : $X_{\text{Mn}} = 0,20$ $\text{Na}_{0,95}(\text{Na}_{1,17}\text{Ca}_{0,83})(\text{Mg}_{3,86}\text{Mn}_{0,97})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Dans ces amphiboles, le manganèse est exclusivement en sites octaédriques. D'après la couleur des produits de synthèse et les résultats infrarouge, montrant une déprotonation, tout laisse présager un changement de l'état de valence de Mn. La figure II-5 présente les spectres obtenus par EXAFS.

Les trois spectres confirment la présence de manganèse en sites octaédriques. Les spectres des richtérites 1 et 2 ne sont pas identiques, bien que très proches. Les sites octaédriques du manganèse sont à peu près réguliers. Le spectre de la richtérite 3 est radicalement différent. Le seuil du spectre de la richtérite 3 est décalé, ce qui indique une oxydation du manganèse, probablement de Mn^{2+} à Mn^{3+} . Les bandes du spectre de la richtérite 3 sont également décalées et ne présentent pas les mêmes intensités que celles des richtérites 1 et 2. Le manganèse de la richtérite 3 se trouve donc dans un site octaédrique déformé et il est incontestablement plus oxydé que dans les deux autres richtérites. Le manganèse est vraisemblablement à l'état trivalent dans un site distordu par l'effet Jahn-Teller. Un composé de référence avec du manganèse trivalent en site octaédrique permettrait d'effectuer une comparaison et d'aboutir à une conclusion certaine.

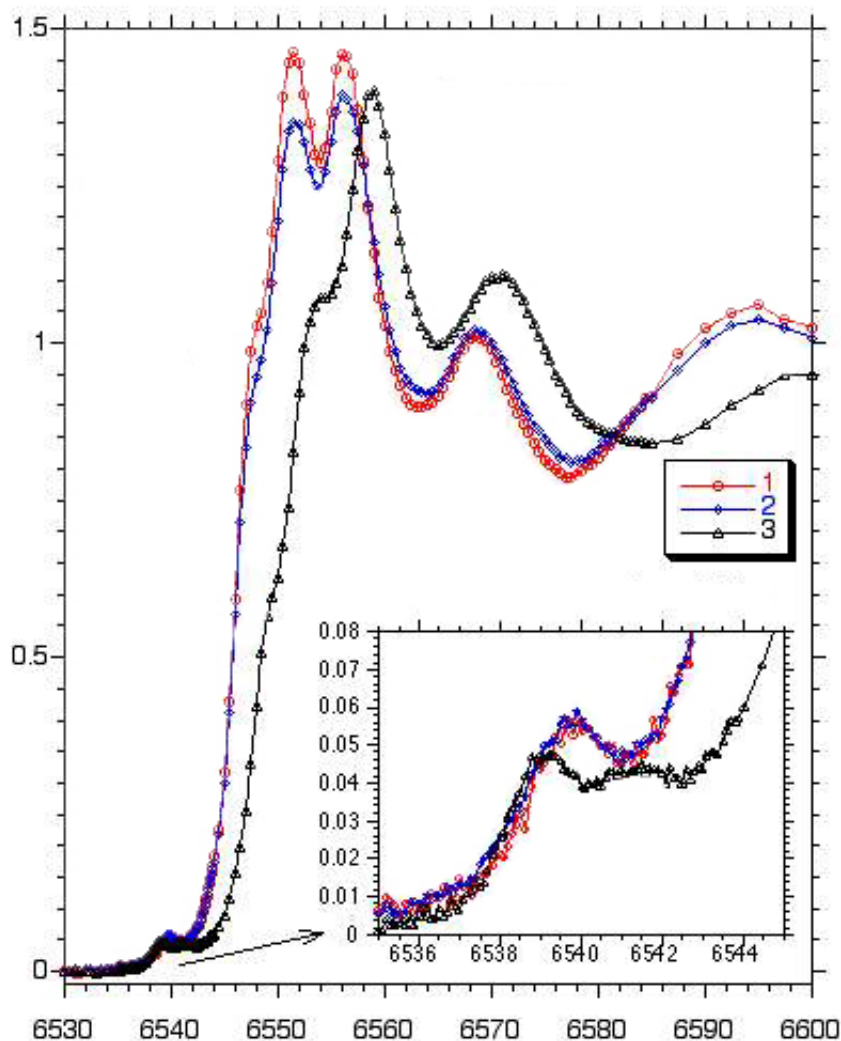


Figure II-5 : Spectres EXAFS de trois richtérites synthétisées le long du joint richtérite - richtérite à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$).

c- Résultats ATG/DTG (Analyse Thermo-Gravimétrique / Différentielle Thermo-Gravimétrique)

Comme de nombreux minéraux silicatés comprenant des éléments trivalents, la présence de Mn^{3+} doit avoir une influence directe sur les groupements OH des richtérites à manganèse en conditions HM, il a été utile de vérifier le comportement des protons par analyse thermo-gravimétrique. Le pôle richtérite et la richtérite à manganèse (phase majeure dans le produit de synthèse) de composition X_{Mn} nominal = 0,5, synthétisés en condition HM, ont été analysés. Bien qu'aucune donnée concernant des analyses ATG/DTG sur des amphiboles n'ait été publiée, les renseignements fournis sur le départ des OH de la structure peuvent s'avérer très intéressants. Comme le montre la figure II-6, la perte des OH de la richtérite a lieu à 840°C et la courbe DTG a une allure très fine. La perte des OH de la richtérite à manganèse a lieu à 907°C et la courbe DTG a une allure plus grossière. Cette perte de masse est moins élevée dans le cas de la richtérite à manganèse que dans celui de la richtérite magnésienne.

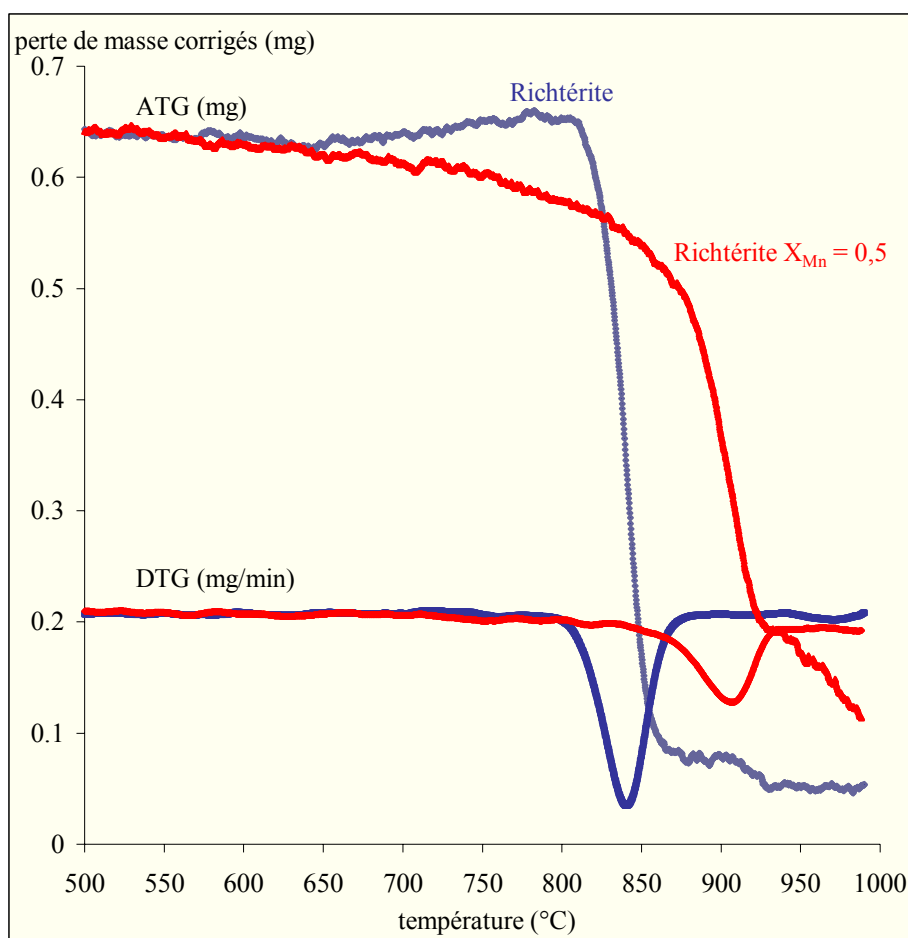


Figure II-6 : Courbes ATG et DTG pour le pôle richtérite et la richtérite à manganèse de composition $X_{Mn} = 0,5$ ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{HM}$).

Comme attendu, la quantité de groupements OH dans la richtérite magnésienne est plus élevée que dans la richtérite à manganèse, qui possède donc moins de groupements OH dans sa structure. Par contre, le départ des groupements OH de la richtérite à manganèse se produit à plus haute température, ce qui indique que les groupements OH toujours présents sont mieux fixés. Les hydrogènes résiduels doivent être mieux fixés à la structure et partiellement compenser les déficits de charge engendrés par la déshydroxylation de certains sites O3.

L'allure effilée de la courbe DTG de la richtérite indique que les environnements des groupements OH sont très homogènes (les OH sont toujours adjacents à trois magnésiums en octaèdres M1,3). En revanche, l'allure grossière de la courbe DTG de la richtérite à manganèse indique une fluctuation de la nature des environnements des groupements OH. Ces groupements OH peuvent être adjacents à Mg_3 , $\text{Mg}_2\text{Mn}^{2+}$ et plus rarement, MgMn^{2+}_2 en octaèdres M1,3 sans oublier la présence de Mn^{3+} .

II-4 Paramètres de maille

a- Joint richtérite - richtérite à manganèse

Les évolutions des paramètres de maille le long du joint richtérite - richtérite à manganèse sont différentes en fonction des conditions de fugacité d'oxygène imposées au

système. Les valeurs des paramètres de maille (**a**, **b** et **c** en Å, **β** (°) et **V** en Å³) sont reportées dans les tableaux II-5, II-6 et II-7 et leurs variations indiquées sur la figure II-7. En conditions intermédiaires NNO, le paramètre **a** augmente jusqu'à $X_{Mn} = 0,4$. En conditions MW et HM, il augmente jusqu'à $X_{Mn} = 0,1$ et diminue ensuite. Le paramètre **b** augmente en condition MW et NNO, alors que son évolution est plus complexe en conditions HM car il augmente jusqu'à $X_{Mn} = 0,19$ puis retrouve sa valeur initiale. Le paramètre **c** varie très peu. Les variations de l'angle **β** sont contraires à celles de **b**. Les variations du volume de maille reflètent l'ensemble de ces évolutions. Il augmente en conditions MW et NNO. En conditions HM, l'augmentation observée jusqu'à $X_{Mn} = 0,19$, laisse place, ensuite, à une diminution.

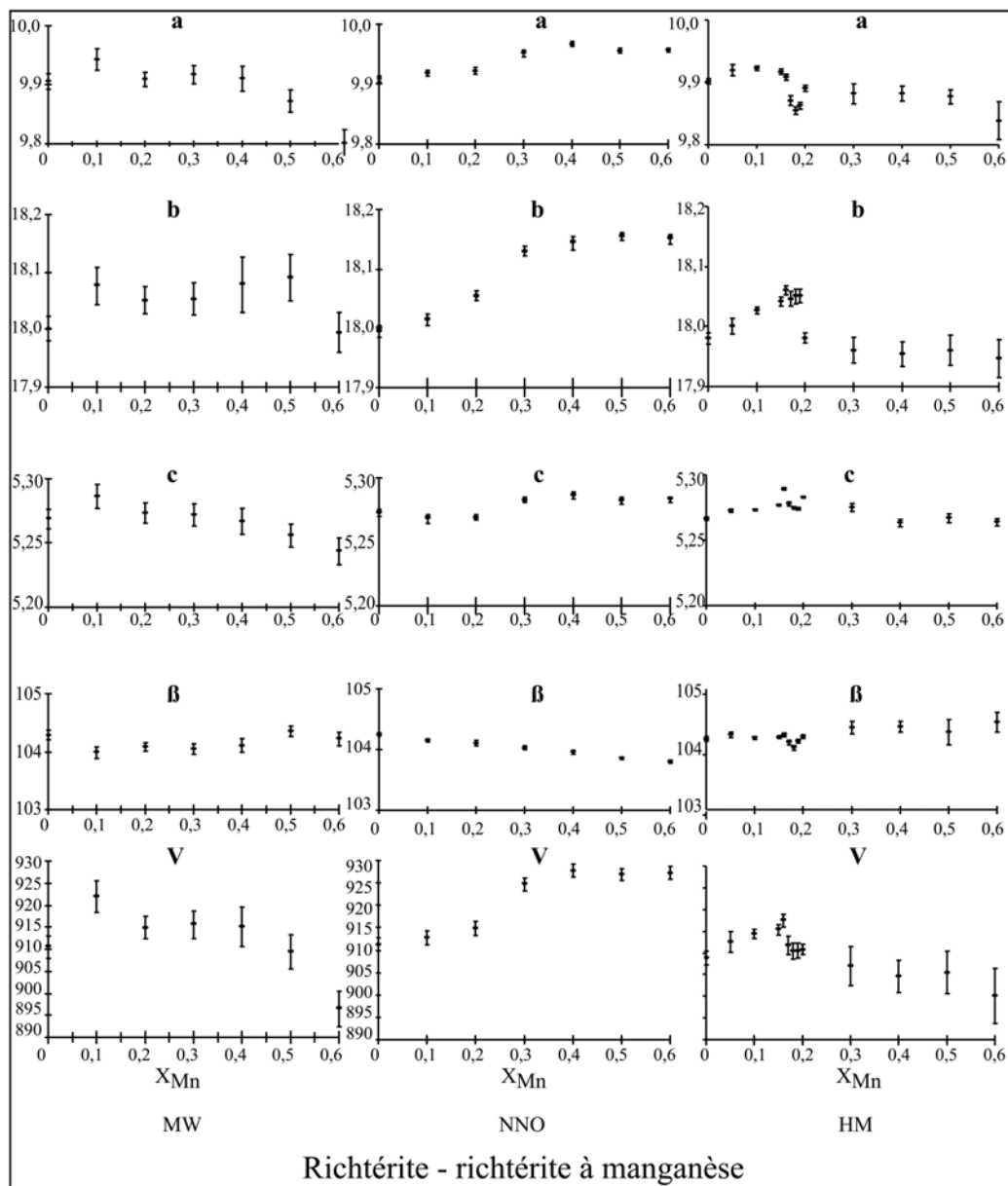


Figure II-7 : Evolution des paramètres et du volume de maille le long des joints richtéríte - richtéríte à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{MW, NNO et HM}$).

X _{Mn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4
a	9,91(1)	9,94(2)	9,91(1)	9,92(2)	9,91(2)
b	18,00(2)	18,07(3)	18,05(2)	18,05(3)	18,08(5)
c	5,27(1)	5,28(1)	5,27(1)	5,27(1)	5,27(1)
β	104,28(8)	103,98(8)	104,08(7)	104,07(8)	104,1(1)
V	910,5	919,7	914,9	915,2	915,1

Tableau II-5 : Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et du volume de maille le long du joint richtérite - richtérite à manganèse
(T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = MW).

X _{Mn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
a	9,91(1)	9,92(1)	9,92(1)	9,95(1)	9,97(1)	9,96(1)	9,96(1)
b	17,99(1)	18,02(1)	18,04(1)	18,13(1)	18,14(1)	18,15(1)	18,15(1)
c	5,27(1)	5,27(1)	5,27(1)	5,28(1)	5,29(1)	5,28(1)	5,28(1)
β	104,25(3)	104,15(3)	104,11(5)	104,03(3)	103,96(2)	103,86(2)	103,80(2)
V	911,3	912,7	914,8	924,6	927,7	926,9	927,2

Tableau II-6 : Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et du volume de maille le long du joint richtérite - richtérite à manganèse
(T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

X _{Mn}	0	0,05	0,1	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
a	9,90(1)	9,92(1)	9,92(1)	9,92(1)	9,91(1)	9,87(1)	9,85(1)	9,86(1)	9,89(1)	9,88(1)	9,88(1)	9,88(1)	9,84(1)
b	17,98(2)	17,99(1)	18,03(1)	18,04(1)	18,06(1)	18,05(1)	18,05(1)	18,05(1)	17,98(1)	17,96(1)	17,96(2)	17,96(1)	17,95(1)
c	5,27(1)	5,27(1)	5,27(1)	5,28(1)	5,29(1)	5,28(1)	5,27(1)	5,27(1)	5,28(1)	5,28(1)	5,26(1)	5,27(1)	5,26(1)
β	104,26(3)	104,22(3)	104,19(2)	104,20(2)	104,24(3)	104,12(4)	104,02(4)	104,13(3)	104,20(3)	104,35(4)	104,38(8)	104,29(6)	104,42(4)
V	908,75	911,9	914,5	915,3	917,4	911,7	910,4	910,5	910,8	907,1	904,9	905,1	900,2

Tableau II-7 : Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et du volume de maille le long du joint richtérite - richtérite à manganèse
(T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = HM).

Discussion sur l'évolution des paramètres de maille

Les augmentations de **a** et **b** traduisent l'incorporation de Mn^{2+} en remplacement de Mg, de rayon ionique plus petit. En condition NNO, le remplacement $\text{Mg} / \text{Mn}^{2+}$ s'observe jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,4$. On atteint le maximum de manganèse dans la structure avant que des phases annexes apparaissent. En conditions réductrices, MW, Mn^{2+} remplace Mg seulement jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,1$. En conditions HM, la solution solide est plus étendue. Mn^{2+} s'incorpore jusqu'à une valeur proche de $X_{\text{Mn}} = 0,2$. Au-delà de cette valeur, la richtérite reste une phase unique jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,5$ et les paramètres **a** et **b** diminuent de façon brutale, comme le montre la figure II-8. Ceci traduit une incorporation polyvalente de Mn sous forme Mn^{2+} et Mn^{3+} . Mn^{3+} est plus petit que Mg et entraîne une diminution des paramètres de maille **a** et **b**. Cette variation brutale des paramètres de maille **a** et **b** coïncide également avec le changement de la couleur des produits de synthèse préalablement observée.

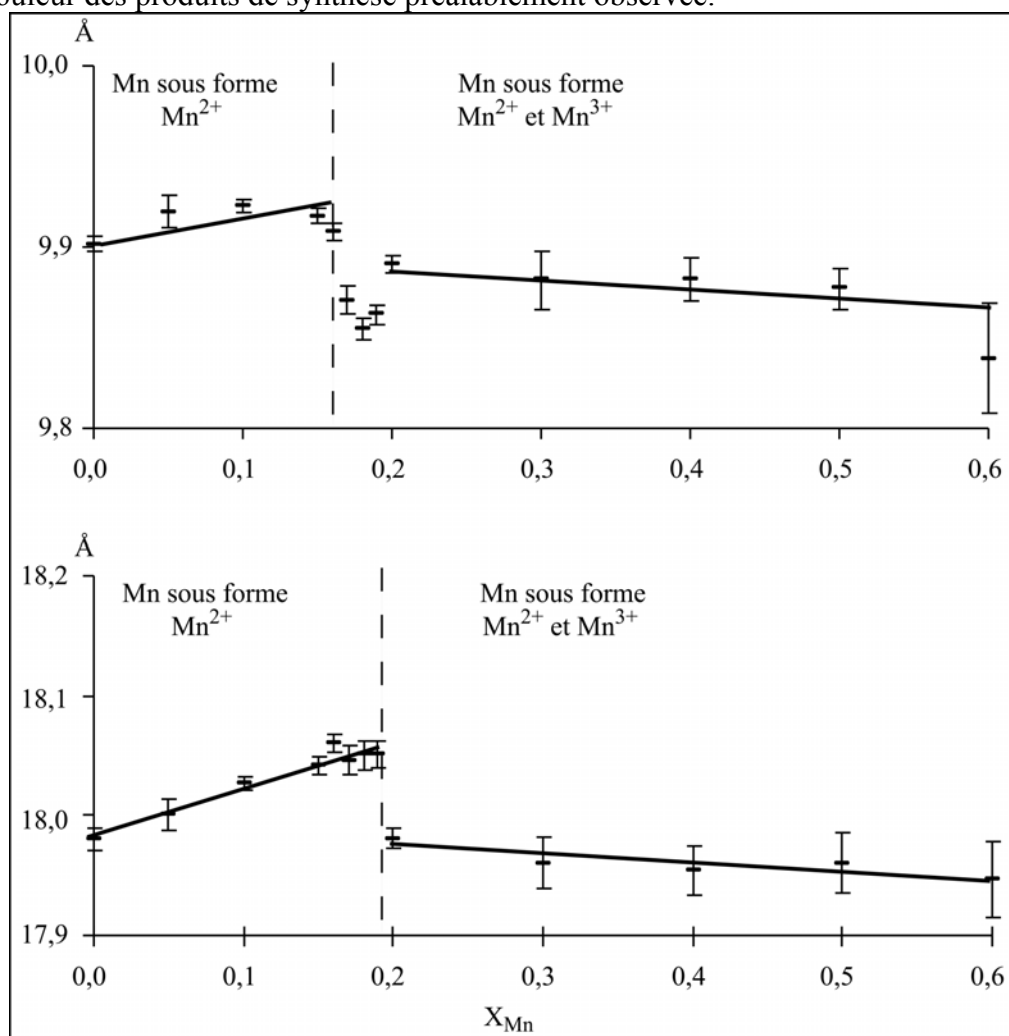


Figure II-8 : Evolution des paramètres **a** et **b**, le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$).

b- Joint trémolite - trémolite à manganèse

Les paramètres de maille sont calculables jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,2$. Au-delà de cette valeur la proportion de trémolite dans le système est trop faible pour permettre une indexation précise de l'ensemble des pics de l'amphibole.

L'évolution des paramètres de maille montre une augmentation régulière du paramètre **b** et une diminution de l'angle **β** vers les compositions plus riches en manganèse. Le paramètre **c** reste constant. La variation de **a** est plus complexe, avec une légère augmentation puis un retour à sa valeur initiale. Reflétant l'ensemble de ces variations, le volume de maille croît.

X_{Mn}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
0	9,844(5)	18,00(15)	5,260(3)	104,9(43)	900,6
0,1	9,86(1)	18,02(23)	5,261(5)	104,8(96)	903,5
0,2	9,842(8)	18,04(12)	5,268(4)	104,4(75)	905,8

Tableau II-8 : Paramètres de maille le long du joint trémolite - trémolite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = HM).

Ces variations montrent globalement une dilatation des sites M1,2,3, avec l'incorporation du cation Mn^{2+} (de rayon ionique, $r = 0,83$ Å) à la place de Mg ($r = 0,72$ Å). Ceci se traduit par une augmentation régulière de **b**. Huebner et Papike (1970) ont montré que le site A contrôle les variations de l'angle **β** lorsque l'occupation des sites M4 reste constante. L'incorporation d'un gros cation en site A entraîne une augmentation de l'angle **β**. Le remplacement Mg / Mn dilate les octaèdres M1,2,3. L'adaptation de la double chaîne tétraédrique imposée par cette dilation des octaèdres entraîne un élargissement du site A, ce qui produit le même effet que l'intégration d'un cation plus petit, soit la diminution de l'angle **β**. La diminution de l'angle **β** est particulièrement observable entre $X_{Mn} = 0,1$ à $X_{Mn} = 0,2$, donc Mn entre plutôt en sites M1,3.

II-5 Analyse par la méthode de Rietveld de la structure d'une richtérite à manganèse

a- Affinement de la structure

L'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X permet d'apporter des éléments de réponse sur la position et l'état de valence du manganèse dans la structure de l'amphibole. Il a été possible d'enregistrer un diagramme pour la composition nominale $X_{Mn} = 0,18$. Il s'avère que l'amphibole coexiste avec du diopside et des traces de quartz comme le montrent le tableau II-9 et la figure II-9. La présence du quartz est attestée par un pic de faible intensité, situé à $20,85^\circ$, qui ne correspond ni à ceux de la richtérite ni à ceux du diopside. Les autres pics du quartz sont masqués par les pics de l'amphibole et du pyroxène, tous deux cristallisant dans le système monoclinique et présentant un nombre de raies nettement supérieur à celui du quartz. D'après l'intensité du pic du quartz, minéral cristallisant dans le système hexagonal, sa proportion dans la paragenèse est infime. Elle n'a pas pu être déterminée par la méthode de Rietveld. Ses paramètres de maille ont tout de même été calculés. Egalement, nous avons déterminé 8% poids de diopside.

La structure de la richtérite à manganèse a été affinée par la méthode de Rietveld dans le groupe d'espace C2/m et les résultats de cet affinement sont présentés des tableaux II-10 à II-12 : avec respectivement, les paramètres de maille, les positions atomiques, les distances interatomiques et les valences de liaison.

	Richtérite	Diopside	Quartz
a (Å)	9,8682(3)	9,7331(4)	4,9155(4)
b (Å)	17,9753(6)	8,9274(3)	4,9155(4)
c (Å)	5,2819(2)	5,2505(1)	5,4074(2)
β (°)	104,321(3)	73,753(2)	90

Tableau II-9 : Paramètres de maille des minéraux synthétisés le long du joint richtérite - richtérite à manganèse pour la composition nominale $X_{Mn} = 0,18$ ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ kbar, $f_{O_2} = \text{HM}$).

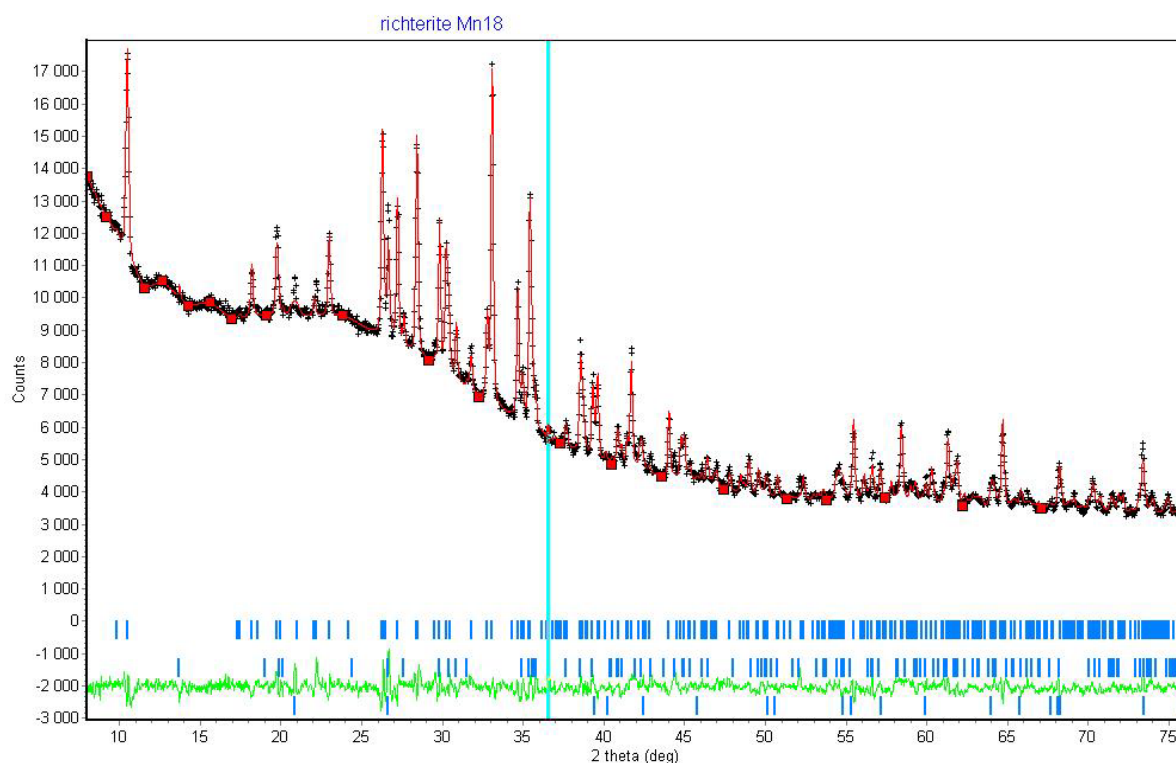


Figure II-9 : Diffractogrammes observé et calculé pour la paragenèse richtérite, (diopside) et ((quartz)) correspondant à la composition nominale $X_{Mn} = 0,18$ ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ kbar, $f_{O_2} = \text{HM}$).

Atome	Site	x	y	z	Occupation
O1		0,110(2)	0,092(1)	0,232(4)	1
O2		0,123(2)	0,161(1)	0,709(4)	1
O3		0,126(3)	0	0,709(6)	0,5
O4		0,355(2)	0,239(1)	0,753(4)	1
O5		0,354(2)	0,126(1)	0,042(4)	1
O6		0,336(2)	0,120(1)	0,583(4)	1
O7		0,338(3)	0	0,297(6)	0,5
Si1	T1	0,293(1)	0,088(1)	0,305(2)	1
Si2	T2	0,274(1)	0,170(1)	0,781(2)	1
Mg	M1	0	0,098(1)	1/2	0,50
Mn, Mg	M2	0	0,182(3)	0	0,50
Mn	M3	0	0	0	0,25
Na1	M4	0	0,288(3)	1/2	0,28
Ca	M4	0	0,269(2)	1/2	0,22
Na2	A	0,028(3)	1/2	0,092(6)	0,28

Tableau II-10 : Positions atomiques dans la richtérite $X_{Mn} = 0,18$ ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ kbar, $f_{O_2} = \text{HM}$).

Distances (Å)	Richtérite à manganèse	Richtérite potassique
T1-O1	1,748	1,635(14)
T1-O5	1,785	1,578(17)
T1-O6	1,536	1,647(21)
T1-O7	1,646	1,627(7)
<T1-O>	1,678	1,628(7)
T2-O2	1,459	1,632(12)
T2-O4	1,499	1,563(12)
T2-O5	1,618	1,687(17)
T2-O6	1,612	1,682(15)
<T2-O>	1,547	1,641(7)
M1-O1 x 2	1,989	2,027(12)
M1-O2 x 2	1,965	2,045(18)
M1-O3 x 2	2,114	2,120(13)
<M1-O>	2,023	2,064(6)
M2-O1 x 2	2,163	2,137(14)
M2-O2 x 2	2,214	2,102(18)
M2-O4 x 2	2,194	2,059(18)
<M2-O>	2,190	2,099(7)
M3-O1 x 4	2,179	2,083(15)
M3-O3 x 2	2,206	2,027(23)
<M3-O>	2,188	2,064(7)
M4-O2 x2	2,413	2,343(19)
M4-O4 x 2	2,217	2,397(21)
M4-O5 x 2	3,021	2,895(21)
M4-O6 x 2	2,546	2,668(18)
<M4-O>	2,549	2,576(7)
A-O5	2,767	
A-O6	2,872	
A-O7	2,542	
<A-O>	2,727	

Tableau II-11 : Comparaison des distances interatomiques (Å) de la richtérite à manganèse synthétique à $X_{Mn} = 0,18$ et de la richtérite potassique synthétique d'après Robert *et al.* (1993) (T = 700°C, P = 1 kbar, $f_{O_2} = HM$).

	M1	M2	M3	M4	A2/m		T1	T2	Somme
	Mg	Mg, Mn	Mn	Na,Ca					
O1	1,99 <i>0,346</i> x2	2,61 <i>0,477</i> x2	2,18 <i>0,341</i> x ⁴				1,75 <i>0,844</i>		<i>2,01</i>
O2	1,97 <i>0,354</i> x2	2,21 <i>0,393</i> x2		2,41 <i>0,219</i>				1,46 <i>1,173</i>	<i>2,14</i>
O3	2,11 <i>0,297</i> x2		2,21 <i>0,319</i> x2						<i>0,94</i>
O4		2,19 <i>0,380</i> x2		2,22 <i>0,366</i>				1,50 <i>1,092</i>	<i>1,84</i>
O5				3,02 <i>0,049</i>	2,82 <i>0,059</i>	2,72 <i>0,093</i>	1,78 <i>0,777</i>	1,62 <i>0,879</i>	<i>1,78</i>
O6				2,55 <i>0,194</i>	2,87 <i>0,050</i>		1,54 <i>1,384</i>	1,61 <i>0,897</i>	<i>2,52</i>
O7					2,38 <i>0,176</i>	2,70 <i>0,098</i>	1,65 <i>1,069</i>		<i>2,27</i>
<Liaison> <i>Somme</i>	2,02 <i>1,99</i>	2,19 <i>2,50</i>	2,19 <i>2,00</i>	2,55 <i>1,65</i>	2,69 <i>0,49</i>	2,76 <i>0,48</i>	1,68 <i>4,07</i>	1,55 <i>4,04</i>	

Tableau II-12 : **Longueur des liaisons (Å) (en gras)** et *valences de liaison (en unités de valence; u.v., en italique)* dans la richtérite à manganèse, calculées à partir du modèle de Donnay & Allmann (1970).

b- Principales informations issues de l'affinement

Les principales informations tirées de l'affinement Rietveld de la richtérite à manganèse de composition nominale $X_{Mn} = 0,18$ concernent le type de sites octaédriques occupés par le manganèse.

Le manganèse divalent occupe seul les sites octaédriques M3, ce qui correspond à la stœchiométrie attendue avec 1 site M sur 5 occupé par Mn. Cette stœchiométrie est dépassée avec l'occupation partielle des sites M2. En effet, le bilan des charges reçues par le cation en site M2 est de 2,50 unités de valence. Il indique la présence d'un cation trivalent avec un cation divalent en site M2, le seul cation trivalent possible est Mn^{3+} . Ceci contredit les résultats des analyses par la microsonde électronique. Il est cependant prudent de remettre en cause ces analyses qui ne peuvent prendre en compte que la teneur en manganèse total et ne différencient pas les états de valence.

D'autre part, on s'aperçoit, par comparaison des distances interatomiques avec celles calculées pour une richtérite potassique (Robert *et al.*, 1993) que le manganèse perturbe considérablement la structure de l'amphibole. Les distances cation-anion sont beaucoup moins régulières. Les tétraèdres T1 sont plus grands et les T2 plus petits. Les sites octaédriques M1 et M4, occupés dans les deux cas par Mg et (NaCa) respectivement, sont de tailles équivalentes, alors que la présence de Mn^{2+} a dilaté les sites M2,3.

La géométrie des sites accueillant le manganèse peut renseigner son état de valence. Les sites M3 présentent des distances M-O homogènes avec une distance moyenne de 2,19 Å (Tableau II-11). D'après Hawthorne (1983), cette distance moyenne indique que le rayon

ionique moyen du cation occupant les sites M3 dans une amphibole hydroxylée est de 0,85 Å environ. Les octaèdres M3, réguliers, doivent donc être occupés par le cation Mn^{2+} . Inversement, les sites M2 occupés présentent des distances M-O hétérogènes avec une distance courte (M-O1 = 2,16 Å) et deux distances plus longues (M-O2 = 2,21 Å et M-O4 = 2,19 Å) (Tableau II-11). La longueur moyenne des liaisons Mn-O dans les octaèdres M2 (2,19 Å) est sensiblement équivalente à celle des liaisons M-O dans les octaèdres M3 (2,18 Å), et les octaèdres M2 sont habituellement plus grands que les M3. Oberti *et al.* (1999) montrent que les cations trivalents sont fortement ordonnés dans les sites M2 dans les clino-amphiboles, indépendamment de leur rayon ionique comme dans les cas de l'indium et du scandium dans les eckermannites à fluor et les pargasites (Raudsepp *et al.*, 1987a et b). Dans la richtérite à manganèse, la moitié des sites M2 doivent être occupés par Mg et l'autre par Mn^{3+} , la présence de Mn^{2+} conjointement reste possible.

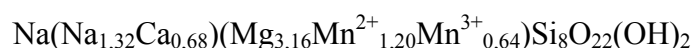
c- discussion sur l'occupation des sites

D'après ces résultats, il a été possible d'établir l'occupation des sites de la richtérite dont la composition nominale est $X_{Mn} = 0,18$. La distribution des cations sur les différents sites est la suivante :

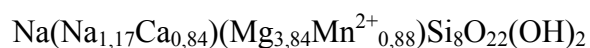
	Na	Ca	Mg	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Total des Charges
M1			1,80	0,20		4
M2			1,36		0,64	4,64
M3				1		2
M4	1,32	0,68				2,68
A	1					1
	2,32	0,68	3,16	1,20	0,64	14,32

Tableau II-13 : Occupation des sites, d'après la méthode de Rietveld, de la richtérite dont la composition nominale est $X_{Mn} = 0,18$.

A partir du tableau II-13, il est possible de proposer la formule structurale suivante pour la richtérite dont la composition nominale est $X_{Mn} = 0,18$:



Les résultats des analyses par la microsonde électronique ont permis d'aboutir à la formule :



Les occupations des sites M1,2,3 semblent raisonnables bien que légèrement éloigné des résultats obtenus par la microsonde électronique.

Les deux formules sont enrichies en sodium et appauvrie en calcium en sites A et M4. Le chapitre précédent a montré que les sites A des richtérites ne sont jamais complètement remplis. Or, elles ne comprennent pas le taux de sites A lacunaires existants. Egalement, la formule déduite de l'affinement Rietveld est plus éloignée de la teneur nominale en manganèse que celle calculée d'après les analyses par la microsonde électronique. Elle est enrichie en manganèse et appauvrie en magnésium.

Le bilan des charges montre que les cations en sites A, M4, M1,2,3 apportent 14,32 charges à la structure de la richtérite soit 0,32 de plus que la richtérite magnésienne. Cet excès de charge, principalement localisé sur les sites M2, est du à la présence de Mn^{3+} . Il n'est pas

totalelement compensé par le déficit en calcium, seul un départ partiel du proton peut rétablir la neutralité. Cette diminution du nombre de protons dans la structure a d'ailleurs été observée par ATG-DTG.

II-6 Spectrométrie infrarouge

a- Dans les amphiboles sodi-calciques : Domaine de vibration d'élongation des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$)

Le spectre infrarouge de la richtérite a été préalablement décrit au chapitre précédent. Sous les trois fugacités d'oxygène utilisées dans cette étude, l'évolution des spectres infrarouge, de la richtérite vers la richtérite à manganèse, présente le même aspect avec les mêmes types de décomposition en Gaussiennes (Tableaux II-14 à II-17). Dans les trois cas, les intensités des bandes de vibration des groupements OH diminuent considérablement pour devenir quasiment nulles à partir de $X_{\text{Mn}} = 0,8$ (Figure II-10). La diminution de l'intensité des bandes des groupements OH sous les conditions de f_{O_2} imposées par l'assemblage HM est la plus rapide. Elle est remarquable dès $X_{\text{Mn}} = 0,1$, alors que la seule phase observée est la richtérite à manganèse. Les intensités des bandes de vibration situées aux faibles nombres d'ondes et dues aux vibrations du réseau silicaté restent constantes alors que les intensités des bandes de vibration des groupements OH diminuent (Figure II-12). Sous les deux autres conditions de f_{O_2} , imposées par les tampons MW et NNO, la chute d'intensité des vibrations d'élongation des groupements OH est analogue. Cette chute d'intensité relève de la diminution de la proportion de richtérite dans les produits synthétisés. Elle devient effective à partir de $X_{\text{Mn}} = 0,4$ alors qu'apparaît la sérandite, $\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, autre phase hydroxylée. Il faut donc intégrer à cette chute d'intensité un amortissement dû à la présence de cette sérandite dont les bandes de vibration se superposent aux vibrations des groupements OH de la richtérite encore présente.

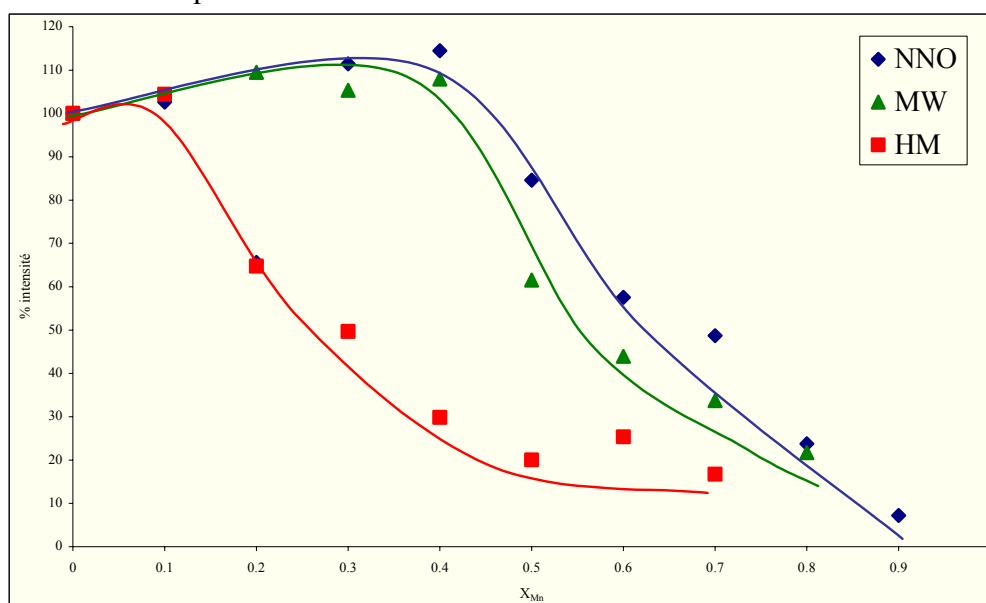
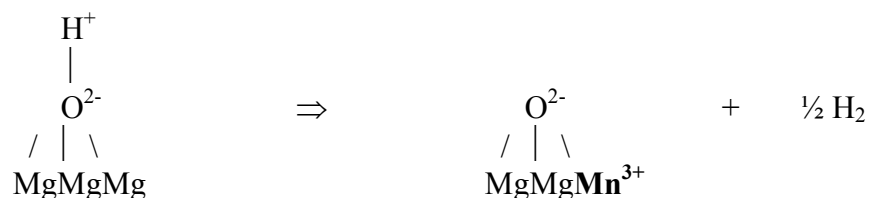


Figure II-10 : Comparaison de l'évolution des intensités des bandes de vibration des groupements OH le long du joint richtérite - richtérite à manganèse en conditions MW, NNO et HM ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$).

La figure II-11 permet de distinguer l'autre point commun important aux trois séries d'échantillons préparées selon les trois conditions différentes de f_{O_2} . En conditions MW et

NNO, la présence de sérandite, dès $X_{Mn} = 0,4$, rend les spectres difficilement exploitables. Cependant, l'ensemble des compositions du domaine monophasé permet de comprendre l'incorporation du manganèse dans de la richtérite. On observe l'élargissement des bandes à 3730 et 3675 cm^{-1} . Cet élargissement est dû à l'incorporation de manganèse dans les sites octaédriques M1,3. D'autre part, la chute d'intensité des vibrations des groupements OH traduit la proportion de plus en plus faible de richtérite parmi les produits synthétisés. On remarque l'élargissement des deux bandes de la richtérite avec l'incorporation du manganèse. Cet élargissement est de plus en plus marqué vers les conditions oxydantes.

En condition HM, l'empilement des spectres depuis la richtérite vers la richtérite à manganèse est montré sur la figure II-11. La remarquable chute d'intensité des bandes de vibration des groupements OH, amorcée dans le domaine monophasé, suggère une cassure du dipôle OH et un départ du proton. Ce départ entraîne un déficit local de charge. L'explication probable de ce déficit est un changement de valence du manganèse, de l'état Mn^{2+} à Mn^{3+} selon le mécanisme :



L'incorporation du manganèse entraîne également d'autres modifications s'ajoutant à cette chute d'intensité. Comme déjà observé sous les conditions les moins oxydantes, les deux bandes A' et E de la richtérite s'élargissent à partir de $X_{Mn} = 0,1$. L'élargissement de la bande E de plus faible intensité (3675 cm^{-1}) est le plus important, ce qui indique que le manganèse intègre, dans un premier temps, principalement les sites adjacents aux groupements OH pointant vers des sites A vacants. A partir de $X_{Mn} = 0,2$, l'élargissement est relayé par l'apparition de nouvelles bandes. Celles-ci sont dues à des environnements différents du manganèse. La bande B, située à 3706 cm^{-1} , est attribuée à une nouvelle configuration de type : $^{[A]}\text{Na}^{[M4]}[\text{NaCa}]^{[M1,3]}(\text{MgMgMn}) \rightarrow \text{OH}$ et la bande F, située à 3663 cm^{-1} , correspond à une nouvelle configuration : $^{[A]}\square^{[M4]}[\text{NaCa}](\text{MgMgMn}) \rightarrow \text{OH}$. La bande C, attendue à 3684 cm^{-1} , pour la configuration $^{[A]}\text{Na}^{[M4]}[\text{NaCa}](\text{MgMnMn}) \rightarrow \text{OH}$ n'est quasiment pas distinguable alors que la bande F équivalente, située à 3642 cm^{-1} , pour les OH pointant vers les sites A vacants ($^{[A]}\square^{[M4]}[\text{NaCa}](\text{MgMnMn}) \rightarrow \text{OH}$) apparaît dès $X_{Mn} = 0,2$. Pour les richtérites très riches en manganèse ($0,5 \leq X_{Mn} \leq 0,8$), les intensités des bandes de vibration des groupements OH est 4 à 5 fois inférieure à celles de la richtérite magnésienne. Les bandes de vibration des groupements OH pointant vers les sites A vacants sont plus intenses que celles des groupements OH pointant vers des sites A occupés. Le coefficient d'absorption n'est pas le même pour les deux types d'environnements, il faut donc effectuer une correction des intensités des bandes de vibration des groupements OH générées par les sites A lacunaires. Le facteur correctif de 2,2 a été déterminé sur le joint richtérite - trémolite, comme le rapport entre les intensités des bandes de vibration d'élongation des groupements hydroxyles pointant vers un site A occupé par un cation (alcalin) et celles des bandes pointant vers un site A vacant (Hawthorne *et al.*, 1997). Cette valeur a été utilisée dans ce travail. Comme indiqué par la figure II-13, la proportion des intensités des bandes de faible nombre d'ondes est de plus en plus grande. Ceci renforce les premières conclusions selon lesquelles Mn^{2+} se fixe plus facilement dans les sites M1,3, voisins d'un site A vacant.

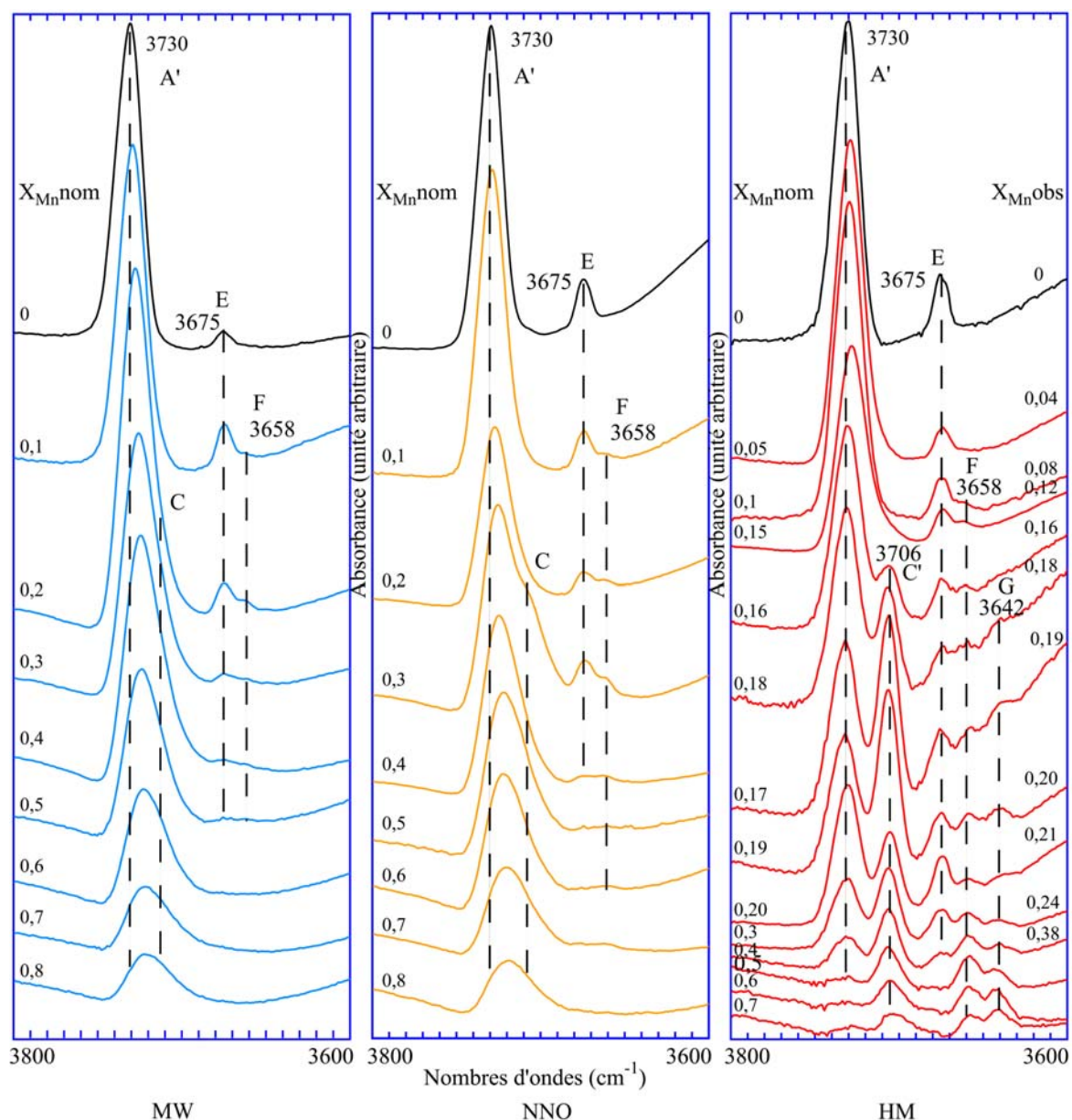


Figure II-11 : Spectres infrarouge empilés le long du joint richtérite - richtérite à manganèse, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW}$, NNO , HM).

Nom	Position	Attribution	
A	3740	$[\text{A}^{\text{m}}]\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_3 - \text{OH}$	Della Ventura <i>et al.</i> (1998)
A'	3729	$[\text{A}^{2/\text{m}}]\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_3 - \text{OH}$	Della Ventura <i>et al.</i> (1998)
B	3711	$[\text{A}^{2/\text{m}}]\text{Na}(\text{CaCa})\text{Mg}_3 - \text{OH}$	Della Ventura <i>et al.</i> (1998)
C	3719	$[\text{A}^{2/\text{m}}]\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_2\text{Mn} - \text{OH}$	Hawthorne (1983)
C'	3707	$[\text{A}^{2/\text{m}}]\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+} - \text{OH}$	Hawthorne (1983)
D	3705	$[\text{A}^{2/\text{m}}]\text{Na}(\text{NaCa})\text{MgMn}_2 - \text{OH}$	Hawthorne (1983)
E	3675	$\square(\text{NaCa})\text{Mg}_3 - \text{OH}$	Gottschalk <i>et al.</i> (1998)
F	3658	$\square(\text{NaCa})\text{Mg}_2\text{Mn} - \text{OH}$	Hawthorne (1983)
G	3642	$\square(\text{NaCa})\text{MgMn}_2 - \text{OH}$	Hawthorne (1983)

Tableau I-14 : Récapitulatif des positions et attributions des bandes de vibration des groupements OH des richtérites étudiées au cours du chapitre II.

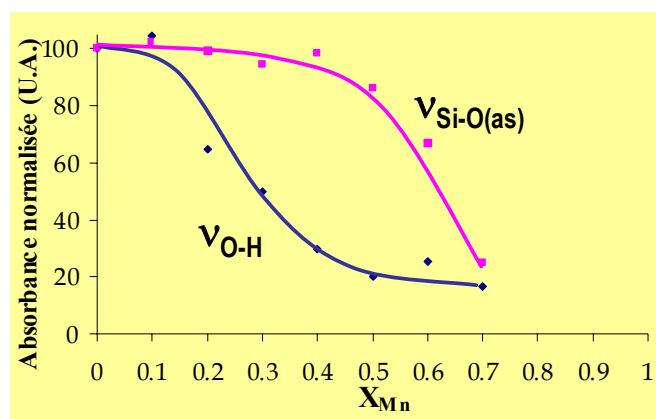


Figure II-12 : Intensités relatives des bandes d'absorption des vibrations des groupements OH et du réseau silicaté aux faibles nombres d'ondes ($1200-400\text{ cm}^{-1}$), le long du joint richtérite - richtérite à manganèse ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{HM}$).

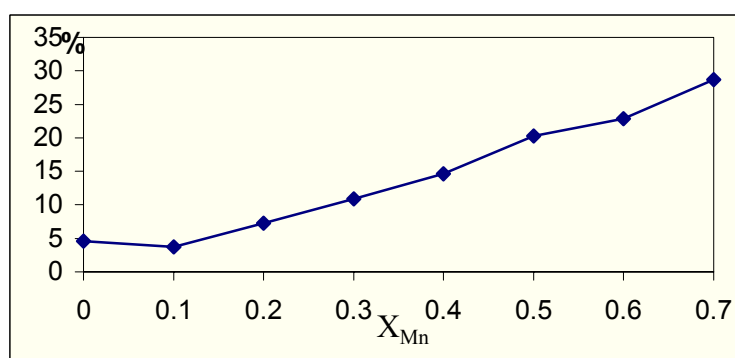


Figure II-13 : Pourcentage de groupements OH pointant vers des sites A vacants ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{HM}$).

D'après les résultats de l'affinement Rietveld, le manganèse trivalent se fixe principalement dans les sites M2 et dans les environnements possédant un site A occupé, comme dans le cas dans la kornite $(\text{Na,K})\text{Na}_2(\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{Li})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, ou la ungarettiite $\text{NaNa}_2(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$ (voir chapitre VII).

L'augmentation de la proportion de sites A vacants devrait être logiquement compensée par une incorporation croissante de Ca en sites M4, mais les différences de nombres d'ondes entre les positions des bandes dues aux variations d'occupations des sites M4 de type $^{[M4]}(\text{NaCa})$ et $^{[M4]}(\text{CaCa})$ sont minimales, de l'ordre de quelques cm^{-1} , ce qui ne permet pas de le confirmer.

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
bande A [Am]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3740	3744							
	Largeur	10	18							
	Intensité	0,35	0,21							
bande A' [A2/m]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3730	3729	3729	3729	3728	3729	3729	3728	3728
	Largeur	16	18,6	18	17,8	17,2	16,8	15,6	16,4	16
	Intensité	3,35	3,90	3,33	2,07	1,70	0,85	0,45	0,34	0,21
bande B Na(CaCa)Mg ₃ -OH	Position	3707	3710							
	Largeur	10	12,2							
	Intensité	0,03	0,09							
bande C Na(NaCa)Mg ₂ Mn-OH	Position			3719	3719	3718	3719	3720	3718	3718
	Largeur			21,2	21,4	21	20,6	19,6	21	20,6
	Intensité			1,42	1,68	1,81	1,18	0,82	0,58	0,40
bande D Na(NaCa)MgMn ₂ -OH	Position			3705	3706	3704	3708	3708	3704	3706
	Largeur			24,8	28,8	28	26,2	25,6	28,8	27,4
	Intensité			0,21	0,43	0,69	0,44	0,49	0,41	0,27
bande E □(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3675	3675	3675	3675	3676	3674	3678	3677	3677
	Largeur	12,6	10,2	10	13,4	16,6	12,2	19,6	14,6	16,6
	Intensité	0,14	0,27	0,19	0,09	0,11	0,04	0,03	0,03	0,01
bande F □(NaCa)Mg ₂ Mn-OH	Position		3663	3663	3663	3662	3662	3660	3663	
	Largeur		8,2	13,2	14	20,6	7,8	9,6	14	
	Intensité		0,03	0,10	0,06	0,09	0,01	0,01	0,01	
Intensité totale (cm²)		3,87	4,50	5,25	4,33	4,40	2,53	1,81	1,38	0,89

Tableau II-15 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives pour les bandes A à F dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite- richtérite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f₀₂ = MW).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
bande A [A ²]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3740									
	Largeur	10,4									
	Intensité	0,39									
bande A' [A ^{2/m}]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3729	3729	3728	3728	3729	3729	3729	3729	3730	3728
	Largeur	15,4	18,6	18,2	17,8	16,8	15,4	15,2	15,8	12,6	13,8
	Intensité	3,55	4,01	1,91	1,87	1,92	0,82	0,54	0,41	0,13	0,05
bande B Na(CaCa)Mg ₃ -OH	Position	3710	3709								
	Largeur	12,2	14,8								
	Intensité	0,09	0,15								
bande C Na(NaCa)Mg ₂ Mn-OH	Position			3718	3717	3719	3719	3719	3718	3720	3718
	Largeur			23,2	23,6	20,2	20	9,7	10	9,5	7,4
	Intensité			0,75	1,30	2,11	1,56	1,24	0,89	0,45	0,01
bande D Na(NaCa)MgMn ₂ -OH	Position				3704	3706	3706	3705	3704,5	3707	3715
	Largeur				12	12,5	13,6	12	13,5	13,4	13,7
	Intensité				1,15	0,70	0,93	0,62	0,64	0,42	0,25
bande E □(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3675	3675	3675	3674	3675	3676	3674	3677	3676	3674
	Largeur	9,6	10,8	9,6	13,2	12	12,2	10,1	12,8	9,1	7,4
	Intensité	0,31	0,24	0,12	0,38	0,11	0,04	0,07	0,06	0,03	0,01
bande F □(NaCa)Mg ₂ Mn-OH	Position		3662	3664	3661	3663	3663	3660	3662	3660	
	Largeur		12	12	10,2	14,2	10,7	12	17,6	6	
	Intensité		0,07	0,07	0,13	0,13	0,11	0,03	0,10	0,01	
bande G □(NaCa)MgMn ₂ -OH	Position				3650	3649	3648		3643		
	Largeur				9,6	8	5,4		16,21		
	Intensité				0,02	0,01	0,01		0,02		
Intensité totale (cm²)		4,35	4,46	2,85	4,84	4,98	3,48	2,50	2,12	1,03	0,31

Tableau II-16 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives pour les bandes A à G dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite- richtérite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

Bandes	Paramètre	0	0,05	0,1	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
bande A [A ²]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3739	3740		3739										
	Largeur	12,2	8,6		8,2										
	Intensité	0,92	0,15		0,12										
bande A' [A ^{2/m}]Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3729	3729	3730	3728	3731	3733	3732	3733	3731	3732	3731	3732	3731	3730
	Largeur	14,8	18	19,2	17,4	20,2	20	20,4	20,2	18,2	18,6	18,4	19,4	21,6	16,6
	Intensité	3,40	4,56	4,55	3,82	3,12	2,49	2,79	2,47	1,91	1,10	0,47	0,15	0,17	0,23
bande B Na(CaCa)Mg ₃ -OH	Position														
	Largeur														
	Intensité														
bande C' Na(NaCa)Mg ₂ Mn ³⁺ -OH	Position		3710	3704	3714	3706	3706	3706	3706	3706	3706	3706	3706	3705	3702
	Largeur		12,6	17,2	13,7	13,6	13,6	13,4	13,6	13,4	13,8	14,2	14,8	16,4	25
	Intensité		0,15	0,08	1,39	0,63	1,84	1,20	2,19	0,84	0,91	0,66	0,48	0,54	0,46
bande D Na(NaCa)MgMn ₂ -OH	Position												3684	3684	
	Largeur												11,3	16,6	
	Intensité												0,05	0,08	
bande E □(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3675	3674	3675	3675	3675	3676	3675	3676	3675	3675	3676			
	Largeur	10	10,2	10,8	10,6	10,4	11,6	10,4	11,6	10,6	12	11,4			
	Intensité	0,45	0,21	0,32	0,17	0,24	0,36	0,19	0,40	0,36	0,29	0,11			
bande F □(NaCa)Mg ₂ Mn-OH	Position			3662	3661	3662	3659	3662	3659	3659	3659	3659	3658	3658	3658
	Largeur			11,6	10	9,6	12,2	11,2	13,4	10,8	12,2	13,4	12,2	13,2	11,6
	Intensité			0,09	0,26	0,09	0,20	0,12	32	0,11	0,22	0,28	0,34	0,41	0,17
bande G □(NaCa)MgMn ₂ -OH	Position				3642		3641	3641	3642	3639	3642	3641	3642	3642	3642
	Largeur				9,2		14,2	12,6	14,6	13,8	15,2	15	13,8	13,6	14,8
	Intensité				0,01		0,20	0,12	0,27	0,06	0,12	0,15	0,20	0,40	0,23
Intensité totale (cm ²)		4,77	5,07	5,05	5,78	4,06	5,09	4,23	5,65	3,28	2,64	1,67	1,22	1,61	0,99

Tableau II-17 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives pour les bandes A à G dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite- richtérite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = HM).

b- Dans les amphiboles calciques : Domaine de vibration d'élongation des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$)

Le spectre infrarouge de la trémolite synthétique est bien connu, il a été décrit au chapitre précédent. Il présente systématiquement une bande principale à 3675 cm^{-1} et un épaulement d'intensité relative de 10% à 3670 cm^{-1} , attribués respectivement aux environnements de type $^{[M4]}(\text{CaCa})^{[M1,2,3]}(\text{Mg}_5) - \text{OH}$ et à la composante cummingtonite de type $^{[M4]}(\text{MgMg})^{[M1,2,3]}(\text{Mg}_5) - \text{OH}$ (Jenkins, 1987 ; Graham *et al*, 1989 ; Ahn *et al*, 1991 ; Pawley *et al*, 1993 ; Maresch *et al*, 1994). Le gel de départ de la trémolite a été enrichi en magnésium pour accorder la composition initiale à celle systématiquement observée et éviter ainsi, l'apparition de phases annexes.

La trémolite synthétisée présente un pic unique à 3674 cm^{-1} mais l'épaulement attendu est absent. En accord avec les résultats des analyses par microsonde électronique, l'excès de magnésium n'a pas été observé ici.

Le long du joint trémolite - trémolite à manganèse, les spectres se compliquent avec l'apparition de nouvelles bandes. Dès la composition nominale $X_{\text{Mn}} = 0,1$, deux nouvelles bandes à 3670 et 3662 cm^{-1} apparaissent, mais la position du pic à 3674 cm^{-1} reste constante. Le spectre de l'amphibole de composition nominale $X_{\text{Mn}} = 0,2$ présente la même allure avec les deux nouvelles bandes et le pic principal. Les spectres correspondant aux compositions nominales suivantes $X_{\text{Mn}} = 0,3$ et $0,4$ présentent également les mêmes bandes, plus une nouvelle bande mineure vers 3655 cm^{-1} . Les intensités des bandes de ces deux spectres sont nettement inférieures à celles des spectres issus des compositions précédentes (Tableau II-18 et Figure II-14). Ceci traduit la présence de phases non-hydroxylées en quantité importante (quartz, pyrolusite, bustamite et clinoenstatite) ; la trémolite à manganèse est devenue une phase mineure dans la paragenèse.

L'attribution des bandes générées par l'incorporation du manganèse en sites M1,2,3 est la suivante :

- la bande à 3670 cm^{-1} reflète la présence de Mn^{2+} en sites M2 avec des environnements de type $^{[M4]}(\text{CaCa})^{[M2]}(\text{MgMn})^{[M1,3]}(\text{Mg}_2\text{Mn}) - \text{OH}$
- la bande à 3662 cm^{-1} est due aux environnements de type $^{[M4]}(\text{CaCa})^{[M1,3]}(\text{Mg}_2\text{Mn}) - \text{OH}$
- la bande à 3655 cm^{-1} est due aux environnements de type $^{[M4]}(\text{CaCa})^{[M1,3]}(\text{MgMn}_2) - \text{OH}$

On déduit des résultats d'analyse à la microsonde électronique que les sites M4 sont entièrement occupés par le calcium. On sait également, qu'une modification de l'occupation des sites M1,3 adjacents aux groupes OH, entraîne un décalage de la bande d'un nombre d'ondes de $\approx 15 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, Oberti *et al*. (1993) a montré que Mn^{2+} entre d'abord en sites M2 puis en sites M3 et enfin en sites M1.

La variation du nombre d'ondes, observée de 4 cm^{-1} , ne peut alors être due qu'à une modification de l'occupation des sites octaédriques éloignés des groupements OH comme dans le cas de l'occupation des sites M2. La bande à 3670 cm^{-1} ne doit être due qu'à une modification de l'occupation de ces sites M2. Cette interprétation correspond au mode d'incorporation de Mn^{2+} dans les clino-amphiboles. L'apparition de la bande à 3670 cm^{-1} , en présence de faibles teneurs en Mn^{2+} , est donc cohérente avec le mode d'incorporation du manganèse dans les clino-amphiboles.

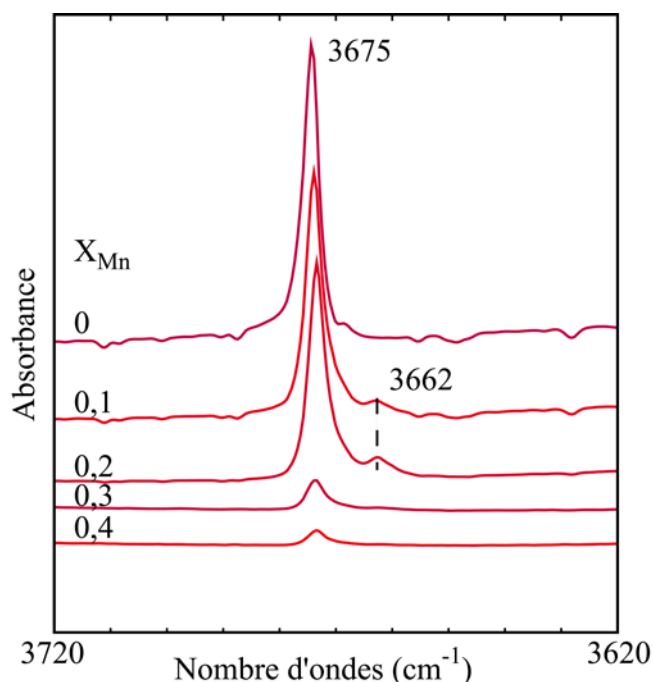


Figure II-14 : Spectres infrarouge empilés le long du joint trémolite – trémolite à manganèse, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = HM).

X_{Mn} \ Bandes	3674	3670	3662	3655	Intensité totale
0	100%				100%
0,1	85%	10%	5%		92%
0,2	81%	10%	9%		77%
0,3	74%	13%	12%	1%	11%
0,4	75%	17%	7%	1%	6%

Tableau II-18 : Positions et intensités relatives des bandes d'élongation des groupements OH le long du joint trémolite - trémolite à manganèse (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = HM).

II-7 Comparaison des résultats obtenus par microsonde électronique, par DRX et par spectrométrie FTIR

D'après l'ensemble des résultats acquis, le manganèse entre exclusivement en sites M1,2,3 en remplacement du magnésium dans la structure de la trémolite. Cette substitution est limitée à un maximum de 2 apuf de Mn.

Le manganèse entre d'abord en site M2, puis faiblement en sites M1,3, comme le montrent la présence de la bande infrarouge à 3670 cm^{-1} plus intense que celle à 3662 cm^{-1} , l'augmentation du paramètre **a** et la faible diminution de l'angle **B**. La quantification du spectre infrarouge indique que 67 % de Mn entrant va en site M2 et 33 % en M1,3 (10% et 5% de l'intensité du spectre total, respectivement).

De $X_{Mn} = 0,1$ à $X_{Mn} = 0,2$, l'intensité relative de la bande à 3670 cm^{-1} reste constante, par contre l'intensité de la bande à 3662 cm^{-1} augmente. La diminution de l'angle **B** est accentuée et le paramètre **a** retrouve sa valeur initiale. Le manganèse entre alors majoritairement en sites M1,3.

En raison des coefficients d'extinction variables, il est délicat de comparer les intensités de vibration des groupements OH adjacents au Mn avec ceux qui sont liés uniquement au Mg. Dès lors, la trémolite stable la plus riche en manganèse a pour formule : $^{[A]}_{\square}^{[M4]}(CaCa)^{[M2]}(MgMn)^{[M1,3]}(Mg_2Mn)Si_8O_{22}(OH)_2$.

II-8 Conclusions

L'incorporation du manganèse en sites M1,2,3 des amphiboles, en remplacement du magnésium, a été expérimentée sur des richtérites de synthèse. Les expériences ont été menées à 700°C, 1 kbar avec des fugacités d'oxygène variables imposées par les tampons réducteurs, MW, intermédiaire, NNO et oxydant, HM. Sous les trois conditions, la solution solide n'est pas complète, le pôle richtérite à manganèse n'est pas stable avec plus de 60 % de manganèse et de nombreuses phases annexes ont cristallisé au-delà de sa limite de stabilité.

Les paramètres et le volume de maille de la richtérite augmentent en conditions MW et NNO. Ils augmentent avant de diminuer en conditions oxydantes, HM. Des mesures de réflectance et EXAFS ont montré la présence de manganèse trivalent dans les richtérites contenant plus de 20 % de manganèse, synthétisées en conditions oxydantes. L'affinement de la structure, selon la méthode de Rietveld, d'une richtérite à manganèse, synthétisée en condition oxydante, indique du manganèse trivalent dans les sites M2 alors que le manganèse divalent occupe entièrement le site M3.

Chapitre III

Incorporation du manganèse couplé au zinc, dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles.

L'association manganèse - zinc a été remarquée dans les paragenèses du gisement de Franklin furnace (New Jersey), dans des amphiboles de type hornblende (Klein, 1968) comme la manganocummingtonite (Hawthorne et Grundy, 1977) ou des micas comme la hendricksite (Robert et Gaspérin, 1985).

III-1 Remplacement de Mn par Zn le long du joint richtérite à manganèse - richtérite à zinc.

A partir de cette constatation, nous avons cherché à remplacer le manganèse par du zinc dans les sites octaédriques M1,2,3 de la richtérite $\text{Na}(\text{NaCa})(\text{Mn,Zn})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Ceci permet de déterminer à température et pression constante, le meilleur rapport Mn / Zn stabilisant la structure d'une amphibole.

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, ici de $X_{\text{Zn}} = \text{Zn} / (\text{Zn} + \text{Mn})$.

La recherche des phases a été orientée par les résultats de Klein & Ito (1968).

X_{Zn}						
0	Rhodonite	Bustamite	Sérandite			
0,1	Rhodonite	Bustamite	Sérandite			
0,2	(Rhodonite)	Bustamite	Sérandite	(Pectolite)	(Richtérite)	
0,3		Bustamite	Sérandite	Pectolite	Richtérite	(Willemite)
0,4		Bustamite	Sérandite	Pectolite	Richtérite	Willemite
0,5		(Bustamite)	Sérandite	Pectolite	Richtérite	Willemite
0,6		(Bustamite)	Sérandite	(Pectolite)		Willemite
0,7		(Bustamite)	Sérandite	Pectolite		Willemite
0,8			(Sérandite)	Pectolite		Willemite
0,9				Pectolite		Willemite
1				Pectolite		Willemite

Tableau III-1 : Paragenèses observées le long du joint richtérite à manganèse - richtérite à zinc.

Les minéraux apparaissant dans les paragenèses, avec les amphiboles, sont :

La bustamite : $\text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$

La pectolite : $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$

La rhodonite : MnSiO_3

La sérandite : $\text{Na}(\text{Mn,Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$

La willemite : Zn_2SiO_4

Le remplacement du manganèse par du zinc permet la synthèse de la richtérite, entre autres phases, à partir $X_{Zn} = 0,2$ jusqu'à $X_{Zn} = 0,5$. Aux deux pôles, Mn et Zn la richtérite n'est pas stable et les cations Mn^{2+} et Zn^{2+} se retrouvent dans la rhodonite et la willemite, respectivement.

III-2 Remplacement de Mg par le couple Mn-Zn le long du joint richtérite - richtérite à manganèse-zinc.

A partir des résultats précédents, nous avons cherché à substituer au magnésium de la richtérite, $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, le couple manganèse-zinc en égale proportion. Cette substitution va-t-elle permettre la synthèse de la richtérite à Mn-Zn, de formule idéale : $\text{Na}(\text{NaCa})(\text{MnZn})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

Les conditions de synthèse choisies ont été 700°C, 1 kbar en conditions de fugacité d'oxygène imposées par les assemblages : Magnétite-Wustite (MW) pour les conditions réductrices, Nickel-Oxyde de Nickel (NNO) pour les conditions intermédiaires et Hématite-Magnétite (HM) pour les conditions les plus oxydantes. Les synthèses ont été réalisées en autoclave à joint froid pour une durée d'une semaine.

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, ici de $X_{\text{MnZn}} = \text{Mn} + \text{Zn} / (\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Zn})$.

a- Paragenèses

Les produits de synthèse obtenus le long du joint richtérite - richtérite à Mn-Zn sont récapitulées dans le tableau III-2. Les assemblages sont identiques en conditions MW et NNO, seule la willemite coexiste avec l'amphibole pour les concentrations les plus riches en manganèse et zinc, elle traduit un excès de zinc dans le système. Le domaine monophasé de

l'amphibole est plus étendu en conditions intermédiaires NNO qu'en conditions réductrices MW. Les conditions oxydantes HM mènent à des assemblages différents. L'amphibole est monophasée jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,3$, puis elle est accompagnée de l'héaérolite. La synthèse de la richtérite n'est plus réalisée, elle laisse place au diopside, à la bixbyite et à la héaérolite, à partir de $X_{\text{MnZn}} = 0,8$.

X_{MnZn}	Paragenèses en conditions MW	Paragenèses en conditions NNO	Paragenèses en conditions HM
0	Richtérite	Richtérite	Richtérite
0,1	Richtérite	Richtérite	Richtérite
0,2	Richtérite	Richtérite	Richtérite
0,3	Richtérite	Richtérite	Richtérite
0,4	Richtérite	Richtérite	Richtérite + Héaérolite
0,5	Richtérite + Willemite	Richtérite	Richtérite + Héaérolite
0,6	Richtérite + Willemite	Richtérite + Willemite	Richtérite + Héaérolite
0,7	Richtérite + Willemite	Richtérite + Willemite	Richtérite + Héaérolite
0,8	Richtérite + Willemite	Richtérite + Willemite	Héaérolite + Bixbyite + Mn-Diopside
0,9	Richtérite + Willemite	Richtérite + Willemite	Héaérolite + Bixbyite + Mn-Diopside
1	Richtérite + Willemite	Richtérite + Willemite	Héaérolite + Quartz + Willemite + Bixbyite

Tableau III-2 : Paragenèses observées le long du joint richtérite – richtérite à Mn-Zn
($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW}$, NNO et HM).

Les minéraux apparaissant dans les paragenèses avec les amphiboles sont :

La bixbyite : Mn_2O_3

Le diopside de Mn : $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Si}_2\text{O}_6$

La héaérolite : ZnMn_2O_4

Le quartz : SiO_2

La willemite : Zn_2SiO_4

b- Paramètres de maille

Les valeurs des paramètres de maille, déterminées par DRX, sont reportées dans les tableaux III-3 et III-4 et leurs variations ont été représentées sur la figure III-1.

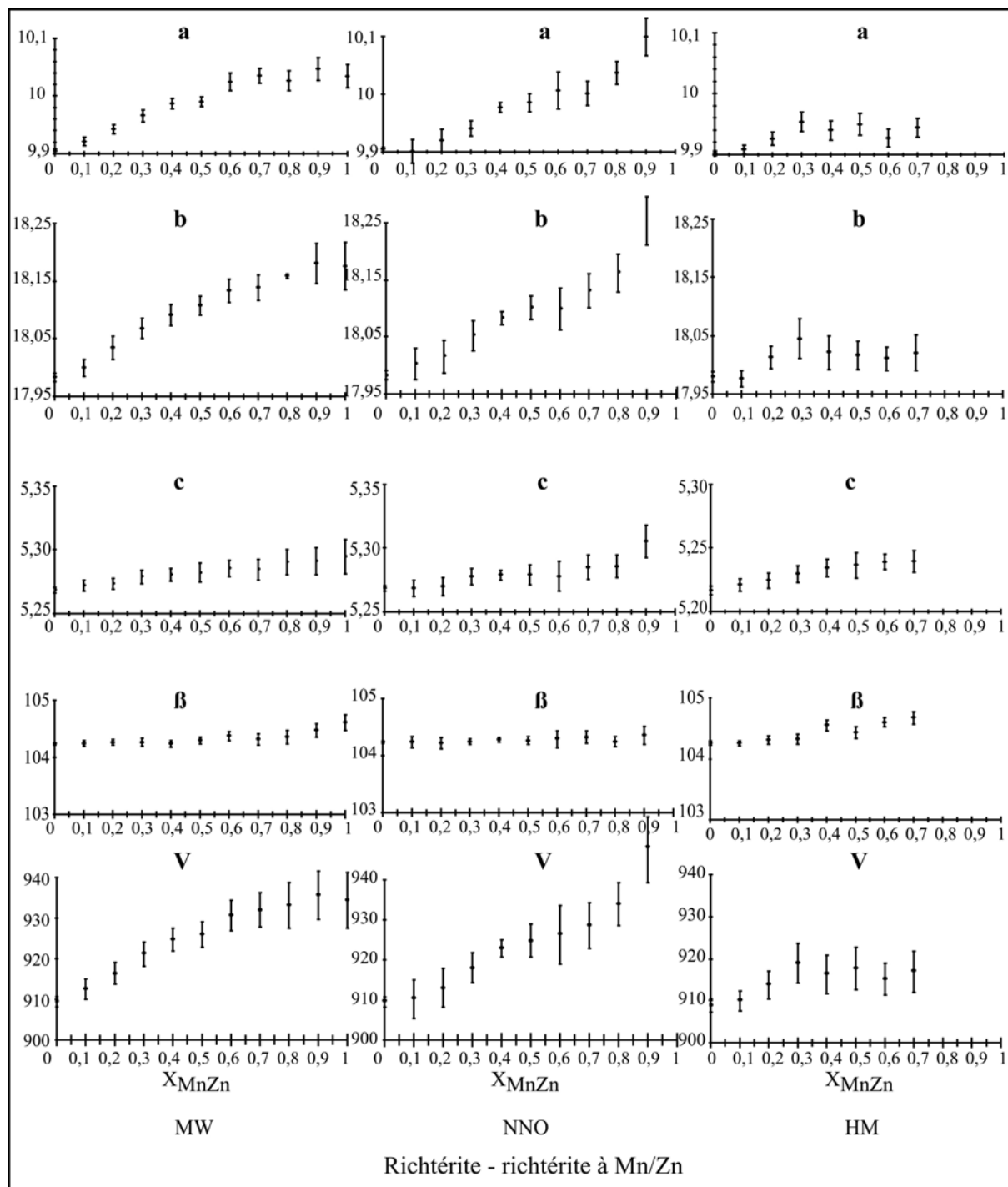


Figure III-1 : Evolution des paramètres **a** (Å), **b** (Å), **c** (Å), de l'angle **β** (°) et du volume (Å³) de maille le long du joint richtérite – richtérite à Mn-Zn (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = MW, NNO et HM).

X_{MnZn}	a(Å)			b(Å)			c(Å)		
	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM
0	9,904(4)	9,906(2)	9,901(2)	17,983(7)	17,993(3)	17,979(3)	5,268(2)	5,269(1)	5,267(1)
0,1	9,921(2)	9,901(7)	9,908(2)	17,999(5)	18,003(9)	17,970(3)	5,271(2)	5,268(2)	5,269(1)
0,2	9,942(3)	9,919(7)	9,926(4)	18,033(7)	18,016(9)	18,013(6)	5,274(1)	5,270(2)	5,274(2)
0,3	9,966(3)	9,941(4)	9,954(5)	18,067(6)	18,052(9)	18,045(11)	5,279(2)	5,278(2)	5,279(2)
0,4	9,987(3)	9,977(3)	9,940(5)	18,091(6)	18,083(4)	18,021(9)	5,280(2)	5,279(1)	5,284(2)
0,5	9,990(3)	9,985(5)	9,949(6)	18,107(5)	18,101(7)	18,017(8)	5,282(2)	5,279(3)	5,287(3)
0,6	10,024(5)	10,01(1)	9,927(5)	18,133(7)	18,099(12)	18,010(7)	5,286(2)	5,278(4)	5,289(2)
0,7	10,035(4)	10,001(7)	9,944(5)	18,139(7)	18,13(1)	18,02(1)	5,284(3)	5,285(3)	5,289(3)
0,8	10,026(6)	10,037(7)		18,16(1)	18,16(1)		5,291(3)	5,286(3)	
0,9	10,047(7)	10,10(1)		18,18(1)	18,25(4)		5,291(3)	5,305(4)	
1	10,034(7)			18,18(1)			5,295(4)		

Tableau III-3 : Valeurs des paramètres de maille **a**, **b** et **c** le long du joint richtérite - richtérite à Mn-Zn (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = MW, NNO et HM).

X_{MnZn}	$\beta(^{\circ})$			V(Å³)		
	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM
0	104,24(3)	104,22(1)	104,26(1)	909,47	910,32	908,75
0,1	104,24(2)	104,24(4)	104,27(1)	912,5	910,22	909,33
0,2	104,26(2)	104,21(3)	104,31(2)	916,38	912,99	913,79
0,3	104,26(2)	104,24(2)	104,32(3)	921,19	917,96	918,82
0,4	104,23(2)	104,27(1)	104,54(3)	924,73	922,93	916,24
0,5	104,29(2)	104,26(2)	104,43(3)	925,93	924,72	917,74
0,6	104,38(3)	104,29(5)	104,60(3)	930,71	926,26	915,10
0,7	104,32(3)	104,32(4)	104,67(3)	932,01	928,55	916,97
0,8	104,37(4)	104,24(3)		933,12	933,98	
0,9	104,47(4)	104,35(5)		935,85	947,48	
1	104,60(5)			934,45		

Tableau III-4 : Valeurs de l'angle **β** et du volume de maille le long du joint richtérite - richtérite à Mn-Zn (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O_2} = MW, NNO et HM).

Comme les paragenèses observées, les évolutions des paramètres de maille le long du joint richtérite - richtérite à Mn-Zn sont similaires sous les conditions de fugacités d'oxygène MW et NNO alors que se distinguent les évolutions des paramètres de maille sous les conditions oxydantes HM.

Dans les conditions MW et NNO, les paramètres **a** et **b** augmentent considérablement, **c** reste pratiquement constant le long du joint mais augmente légèrement au pôle mangano-zincifère, l'angle β demeure constant. Reflétant ceci, le volume de maille croît régulièrement et la maille gagne 5% de son volume initial.

En condition HM, Les évolutions sont plus complexes avec deux distinctes. La première phase se situe avant $X_{\text{MnZn}} = 0,3$ et la seconde au-delà de cette composition nominale. Jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,3$, les évolutions des paramètres de maille **a**, **b**, **c** et de l'angle β suivent celles des conditions plus réductrices. A partir de $X_{\text{MnZn}} = 0,3$, les croissances de **a** et **b** sont arrêtées et les valeurs des paramètres stagnent jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,7$ (limite de stabilité de la richtérite dans ces conditions). L'angle β , inversement, croît légèrement à partir de $X_{\text{MnZn}} = 0,3$. Cette rupture de l'évolution des paramètres de maille se retrouve dans l'évolution du volume de maille.

Discussion sur l'évolution des paramètres de maille

Indépendamment des conditions d'oxydo-réduction imposées pour les synthèses, les augmentations de **a** et **b** traduisent une dilatation du ruban octaédrique due à l'incorporation de gros cations Mn^{2+} et Zn à la place d'un plus petit, Mg . Ces augmentations se produisent en conditions MW, NNO et jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,3$ en condition HM.

Au-delà de $X_{\text{MnZn}} = 0,3$, en condition HM, les valeurs des paramètres **a** et **b** se stabilisent. D'après les informations tirées du joint richtérite - richtérite à manganèse, il est probable que le manganèse soit incorporé sous les deux états de valence Mn^{2+} et Mn^{3+} . La présence d'un petit cation comme Mn^{3+} annihile les croissances de **a** et **b**. Avec Mn^{2+} , Mn^{3+} et Zn , la moyenne des rayons ioniques des cations en sites octaédriques est proche de celle du magnésium (0,72 Å).

III-3 : Spectrométrie infrarouge de la série richtérite - richtérite à manganèse-zinc sous différentes conditions de f_{O_2}

Dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$), le spectre infrarouge de la richtérite est, en tous points, semblable à celui décrit au Chapitre I. La figure III-3 présente l'évolution de ce spectre infrarouge lors du remplacement du magnésium par le manganèse et le zinc en sites M1,2,3, sous les conditions de fugacité d'oxygène imposées par les trois tampons utilisés au cours de cette étude. Les positions, largeurs à mi-hauteur et intensités des bandes sont récapitulées dans les tableaux III-5, III-6 et III-7 pour les conditions MW, NNO et HM respectivement.

La tendance générale de l'évolution des spectres infrarouge est la même, quelles que soient les conditions de f_{O_2} . On remarque d'une part, une nette diminution de l'intensité des bandes de vibration des groupements OH observée dès $X_{\text{MnZn}} = 0,4$ en conditions MW et HM, dès $X_{\text{MnZn}} = 0,5$ en condition NNO. Cette diminution des intensités atteint des valeurs quasiment nulles pour $X_{\text{MnZn}} = 0,8$ en condition MW, 0,9 en condition NNO et 0,7 en condition HM comme le montre la figure III-2. D'une part, ces diminutions d'intensités des bandes de vibrations d'élongation des groupements OH coïncident avec l'apparition d'autres phases, non hydroxylées, avec l'amphibole. D'autre part, la bande principale, située à 3730 cm^{-1} , et la bande mineure, située à 3675 cm^{-1} , sont élargies vers les plus bas nombres d'ondes avec l'incorporation du couple Mn-Zn, comme dans le cas de la substitution de Mg par Mn .

L'amphibole comprend désormais des environnements adjacents aux groupements OH de types Mg_3 , Mg_2Mn , Mg_2Zn ou encore $MgMnZn$, en sites M1,3.

Un examen plus précis permet de discerner des différences entre les évolutions des spectres infrarouges correspondant aux synthèses faites en conditions MW et NNO et celles réalisées en conditions HM. Contrairement aux conditions MW et NNO, l'évolution des spectres infrarouges en condition HM montre, avec l'incorporation de Mn-Zn, une augmentation de l'intensité de la bande située à 3675 cm^{-1} , due aux sites alcalins vacants. On observe aussi l'apparition d'une bande à 3706 cm^{-1} pour la composition $X_{MnZn} = 0,4$, comme dans le cas du remplacement de Mg par Mn en condition HM. Cette bande peut être attribuée aux environnements $^{[A]}(Na)^{[M4]}(NaCa)^{[M1,3]}(Mg_2Mn)-OH$ ou $^{[A]}(Na)^{[M4]}(NaCa)^{[M1,3]}(Mg_2Zn)-OH$. Cette même bande est observée en conditions NNO et MW à 3703 et 3698 cm^{-1} respectivement.

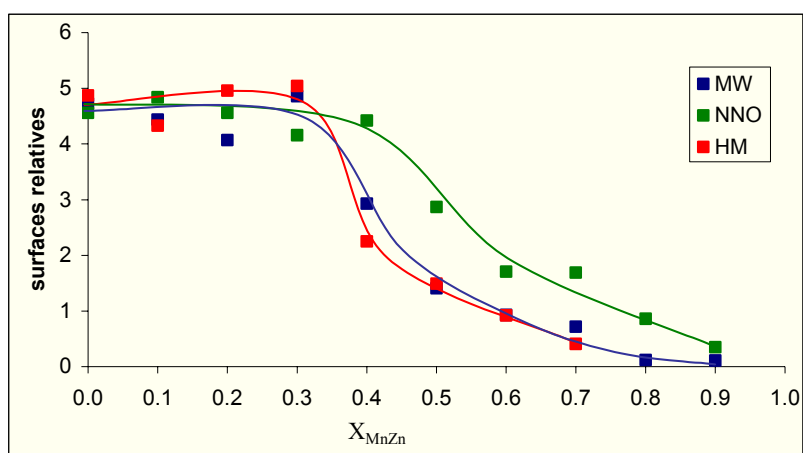


Figure III-2 : Evolution des surfaces relatives des bandes de vibration des groupements OH le long du joint richtérite - richtérite à manganèse-zinc.

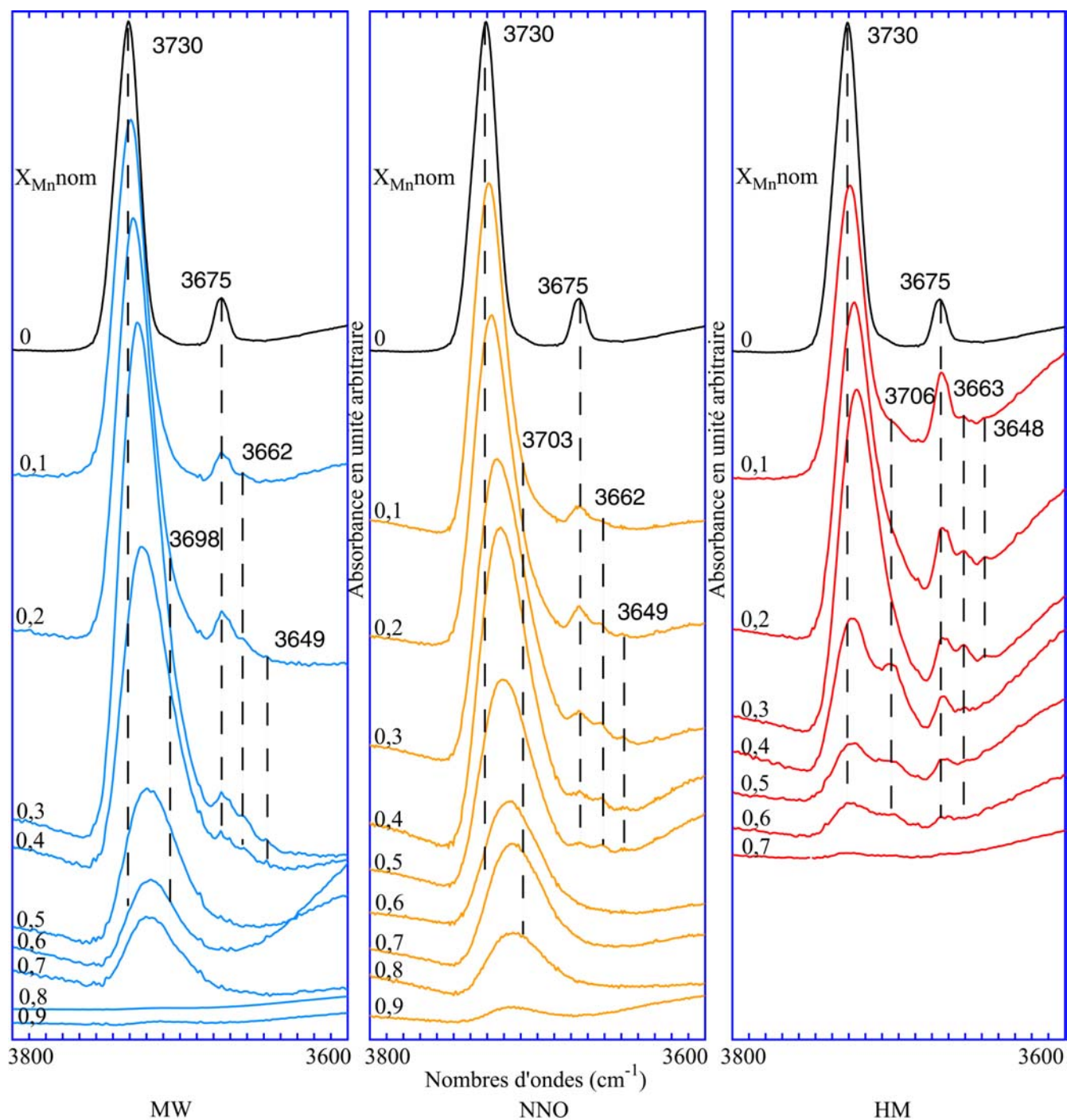


Figure III-3 : Spectres infrarouge empilés le long du joint richtérite - richtérite à manganèse-zinc dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH
($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{MW}$, NNO et HM).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$^{[A2]}Na(NaCa)Mg_3-OH$	Position	3732								
	Largeur	18								
	Intensité	3,50								
$^{[A2/m]}Na(NaCa)Mg_3-OH$	Position	3728	3730	3729	3730	3729	3729	3727	3725	
	Largeur	11	21	21	20	20,4	19,4	19,2	21,2	
	Intensité	0,59	2,99	2,81	1,76	0,87	0,33	0,23	0,34	
$Na(CaCa) Mg_2MnZn -OH$	Position	3710		3714	3718	3717	3716	3713	3712	3716
	Largeur	12		23,8	24,6	24,8	24,6	26,4	17,4	25,6
	Intensité	0,07		0,91	2,30	1,42	0,70	0,64	0,17	0,12
$Na(NaCa)[Mg(MnZn)_2]-OH$	Position		17,2	3693	3696	3698	3699	3691	3698	
	Largeur		0,17	15,4	24	28,6	29	16,2	22	
	Intensité			0,10	0,49	0,50	0,36	0,05	0,16	
$\square(NaCa)Mg_3-OH$	Position	3675	3675	3674	3673	3673	3672	3674		
	Largeur	9,4	10,4	12,8	14	12,2	11,6	9,4		
	Intensité	0,31	0,12	0,19	0,19	0,08	0,02	0,01		
$\square(NaCa)Mg_2MnZn-OH$	Position		3662	3660	3661	3661	3659			
	Largeur		9,2	12	10,4	10,4	7,2			
	Intensité		0,03	0,07	0,08	0,05	0,004			
$\square(NaCa)[Mg(MnZn)_2]-OH$	Position				3649	3649				
	Largeur				10,8	12,8				
	Intensité				0,03	0,02				
Intensité totale (cm²)		4,48	3,30	4,08	4,85	2,94	1,41	0,93	0,67	0,12

Tableau III-5 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite - richtérite à manganèse-zinc (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = MW).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$^{[A2]}$ Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3732	3733	3732	3732	3731	3732	3731	3731	3732
	Largeur	18	17,4	18,6	18	18,8	18	17,6	14,2	12,6
	Intensité	3,50	2,37	2,29	0,83	1,09	0,54	0,16	0,06	0,02
$^{[A2/m]}$ Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3728	3725	3725	3721					
	Largeur	11	16,2	9,8	23,2					
	Intensité	0,59	1,54	0,11	1,96					
Na(CaCa) Mg ₂ MnZn -OH	Position	3710	3712	3718		3719	3720	3720	3720	3720
	Largeur	12	19	20		22,4	22	24,2	24,2	23,6
	Intensité	0,07	0,64	1,57		1,97	1,20	0,79	0,66	0,38
Na(NaCa)[Mg(MnZn) ₂]-OH	Position		3693	3700	3704	3704	3705	3703	3704	3703
	Largeur		14,2	20,6	29,2	27,2	28,4	30,4	32,6	30
	Intensité		0,1	0,35	1,09	1,14	1,01	0,69	0,91	0,42
\square (NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3675	3676	3675	3674	3674	3674	3675	3675	3675
	Largeur	9,4	10,6	11,6	14,2	16	13,6	15	16	18
	Intensité	0,31	0,13	0,17	0,18	0,16	0,08	0,04	0,04	0,03
\square (NaCa)Mg ₂ MnZn-OH	Position		3664	3663	3661	3661	3662	3661	3662	3662
	Largeur		11,8	10	10	8,8	8,8	10,4	10	12
	Intensité		0,05	0,06	0,08	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01
\square (NaCa)[Mg(MnZn) ₂]-OH	Position			3650	3649	3650	3649	3649	3650	3649
	Largeur			6	8,8	9	6	10,8	10	8,8
	Intensité			0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Intensité totale (cm²)		4,48	4,83	4,56	4,16	4,42	2,87	1,71	1,69	0,86

Tableau III-6 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite - richtérite à manganèse-zinc (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = NNO).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$^{[A2]}$ Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3734							
	Largeur	18,6							
	Intensité	,592			3733	3736			
$^{[A2/m]}$ Na(NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3728	3730	3730	16,6	14,4	3729	3729	3730
	Largeur	14	20,2	19	0,75	0,28	23,6	23,2	23
	Intensité	1,81	3,56	2,28			0,95	0,59	2,27
Na(CaCa) Mg ₂ MnZn -OH	Position			3721	3724	3726			
	Largeur			21,8	21,2	19,8			
	Intensité			1,79	2,92,	1,17			
Na(NaCa)[Mg(MnZn) ₂]-OH	Position		3706	3703	3708	3705	3705	3706	3706
	Largeur		17,2	19,2	24	19	20,8	20,2	20
	Intensité		0,31	0,49	1,04	0,67	0,41	0,26	0,11
\square (NaCa)Mg ₃ -OH	Position	3675	3674	3673	3673	3674	3674	3673	3673
	Largeur	10,4	9,6	9	8,8	8,2	9	9,6	9,4
	Intensité	0,46	0,39	0,28	0,19	0,10	0,10	0,05	0,02
\square (NaCa)Mg ₂ MnZn-OH	Position		3662	3662	3662	3662	3663	3663	3661
	Largeur		10,2	10,4	10,6	10	13,4	4,8	3
	Intensité		0,07	0,12	0,13	0,03	0,03	0,01	0.004
\square (NaCa)[Mg(MnZn) ₂]-OH	Position			3648	3648				
	Largeur			4	5,2				
	Intensité			0,01	0,01				
Intensité totale (cm²)		4,87	4,33	4,96	5,04	2,24	1,49	0,91	0,41

Tableau III-7 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite - richtérite à manganèse-zinc (T = 700°C, P = 1 kbar, f_{O2} = HM).

III-4 Conclusions

Le remplacement du magnésium par le couple manganèse - zinc étend le champ de stabilité de l'amphibole par rapport au remplacement du magnésium par le manganèse seul, quelles que soient les conditions de f_{O_2} . Les rayons ioniques de Mg et Zn étant proches, la quantité maximale de Mn incorporée par l'amphibole reste la même. On remarque que seul les arrangements stériques peuvent être pris en considération.

Au niveau de l'arrangement local, les effets du zinc sont discrets et l'amphibole se comporte comme dans le cas du remplacement de Mg par Mn. Bien que probable, la présence de Mn^{3+} doit être mineure car elle n'est pas déductible des spectres infrarouges et elle n'a pas pu être vérifiée pour l'instant par une autre technique d'analyse.

Chapitre IV

Incorporation du manganèse dans les phyllosilicates 2:1.

Dans les phyllosilicates 2:1, le manganèse ne peut trouver qu'un seul type de site d'accueil, les sites octaédriques, chaque mica ou talc est constitué d'un site M1 et de deux sites M2. Dans ces conditions, la structure T-O-T feuillet de phyllosilicates est-elle propice à l'incorporation du manganèse ?

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, ici de $X_{Mn} = Mn / (Mg + Mn)$.

IV-1 Le manganèse dans le talc

a- Paragenèses

La composition chimique du talc est $\square Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Le magnésium occupe les trois sites octaédriques. Nous avons cherché à remplacer le magnésium par du manganèse dans ces sites afin d'obtenir un talc à manganèse de formule idéale : $\square Mn_3Si_4O_{10}(OH)_2$.

Les conditions de synthèse choisies sont 600°C, 1 kbar, en conditions de fugacité d'oxygène imposées par l'assemblage Nickel - Oxyde de Nickel (NNO), placé autour des capsules dans l'autoclave à joint froid, pour une durée de dix jours.

X_{Mn}	Paragenèses obtenues
0	Talc
0,1	Talc
0,2	Talc + Amphibole
0,3	Talc + Amphibole
0,33	Talc + Amphibole + Cristobalite
0,4	Talc + Amphibole + Cristobalite
0,5	(Talc) + Amphibole + Cristobalite + (Braunite)
0,66	(Amphibole) + Cristobalite + Braunite
1	Cristobalite + Braunite

Tableau IV-1 : Produits de synthèse obtenus le long du joint talc – talc à manganèse en conditions NNO.

Le tableau IV-1 présente les paragenèses obtenues le long du joint talc – talc à manganèse. Le talc est la phase unique synthétisée jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$, et tout le manganèse est alors incorporé au talc. Au-delà de cette composition nominale, une amphibole, de type manganocummingtonite, puis la cristobalite coexistent avec le talc. La limite supérieure d'incorporation du manganèse par le talc se situe donc vers $X_{Mn} = 0,2$. L'amphibole incorpore ensuite l'essentiel du manganèse du système. Pour les compositions globales les plus riches en manganèse, la braunite (Mn_7SiO_{12}) a été identifiée, caractérisant le large excès de manganèse par rapport à ses capacités d'incorporation dans le talc et l'amphibole, qui ne sont plus stables dans les conditions expérimentales adoptées.

b- Paramètres de maille du talc

Les valeurs des paramètres de maille affinées dans le groupe d'espace C2/c (Rayner et Brown, 1973) pour les talcs synthétisés sont reportées dans le tableau IV-2. En domaine polyphasé, à partir de $X_{Mn} = 0,2$, les paramètres de maille ont tenté d'être calculés mais les valeurs surprenantes obtenues ne permettent pas de leur prêter attention.

X_{Mn}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å³)
0	5,305(6)	9,171(15)	18,988(27)	99,85(24)	910,2
0,1	5,309(3)	9,172(8)	19,002(17)	99,95(17)	911,3
0,2	5,309(8)	9,057(15)	19,013(40)	98,91(17)	903,2

Tableau IV-2 : Paramètres et volume de maille le long du joint talc - talc à manganèse (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O_2} = NNO).

La présence d'une amphibole dans la paragenèse observée exclut tout calcul des paramètres de maille du talc en dehors du domaine monophasé (jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$). D'après la taille respective des cations, l'incorporation du manganèse à la place du magnésium devrait logiquement entraîner une augmentation des paramètres de maille du talc et donc entraîner un volume de maille supérieur à celui du talc purement magnésien. Comme attendu, pour $X_{Mn} = 0,1$, les paramètres **a**, **b**, **c**, augmentent de même que l'angle **β** qui approche 100°. Ceci n'est plus vrai dès $X_{Mn} = 0,2$.

Discussion sur l'évolution des paramètres de maille

Au-delà de $X_{Mn} = 0,2$ le manganèse n'entre plus dans la structure du talc mais plutôt dans l'amphibole, puis, au-delà de $X_{Mn} = 0,5$, dans la braunite. La teneur maximale de

manganèse dans le talc a donc été atteinte dès $X_{Mn} = 0,1$ entraînant une dilation du feuillet octaédrique traduite par les augmentations de **b** et **c**. Cette expansion octaédrique influe également sur l'angle β qui augmente légèrement.

L'angle de rotation tétraédrique α du talc étant de 3° environ (Rayner & Brown, 1973), la couronne tétraédrique est proche de son expansion maximale et sa capacité d'adaptation à une couche octaédrique plus riche en manganèse est très faible.

c- Spectrométrie infrarouge

Domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) du talc

Le spectre infrarouge du talc est reconnu depuis longtemps pour sa simplicité (Figure IV-1). Il présente une bande unique située à 3676 cm^{-1} . Le groupement OH étant perpendiculaire à la couche octaédrique (Serratosa & Bradley, 1958), cette bande est très fine, avec une largeur à mi-hauteur de seulement 4 cm^{-1} . Elle peut être modélisée en Lorentzienne et attribuée à la seule configuration locale possible $^{[A]}\square(\text{MgMgMg})\text{-OH}$ (Wilkins & Ito, 1967 ; Farmer, 1974). Une bande large est observée autour de 3690 cm^{-1} , au pied de la bande intense : elle ne peut être attribuée à des vibrations de groupements OH du talc. Il s'agit d'une dissymétrie expérimentale curieuse et anormale.

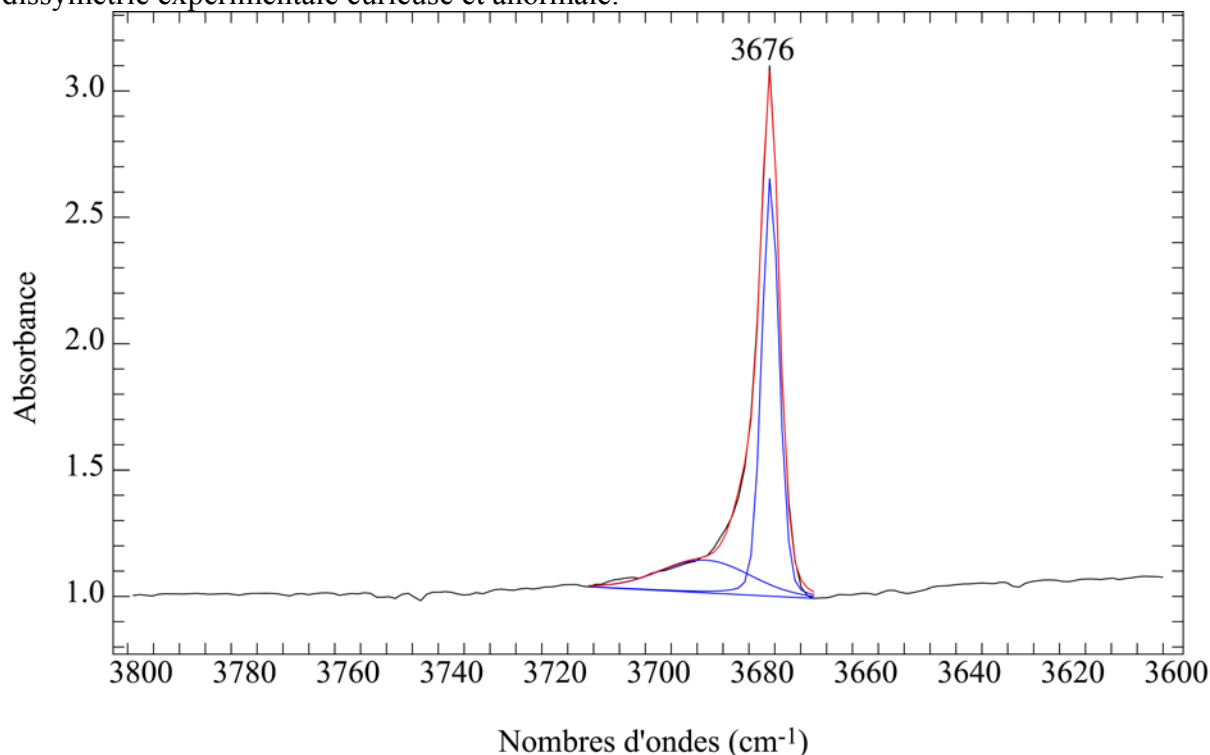


Figure IV-1 : Spectre infrarouge du talc dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{O_2} = \text{NNO}$).

Spectres empilés le long du joint talc – talc à manganèse

La figure IV-2 et le tableau IV-3 montrent l'évolution des spectres infrarouge avec l'incorporation du manganèse le long du joint talc - talc à manganèse. Cette incorporation doit entraîner l'apparition de nouvelles bandes répondant à la nouvelle configuration octaédrique Mg_2Mn dans le talc.

D'autre part, on peut remarquer l'influence de la présence de l'amphibole dans l'évolution des spectres de vibration d'élongation des groupements OH. Jusqu'à $X_{Mn} = 0,1$, le

talc est la seule phase synthétisée et il apparaît effectivement une nouvelle bande à 3662 cm^{-1} accompagnant la bande majeure du talc. Cette bande est attribuée à l'influence de l'incorporation du manganèse en sites octaédriques avec une configuration locale $^{[A]}\square(\text{MgMgMn})\text{-OH}$. Tout au long du joint, le rapport d'intensité entre ces deux bandes reste constant, les résultats de la décomposition montrent que l'intensité de la bande à 3662 cm^{-1} correspond à 11,6 % de l'intensité observée à 3676 cm^{-1} : il semble que la saturation en manganèse du talc se situe autour de cette composition nominale ($X_{\text{Mn}} = 0,1$).

Au-delà de $X_{\text{Mn}} = 0,1$, le spectre se complique avec l'apparition de trois nouvelles bandes de faible intensité situées à 3669 , 3657 et 3644 cm^{-1} . Par analogie avec les spectres infrarouge et Raman obtenus sur un échantillon synthétique contenant de la manganocummingtonite et du talc, ces trois bandes sont attribuées à une amphibole de composition proche de la manganocummingtonite (cf. Chapitre II). La bande à 3669 cm^{-1} de cette amphibole résulte de la présence du manganèse en sites M4 et du magnésium en sites M1,3. Les bandes à 3657 et 3644 cm^{-1} s'expliquent par la présence de manganèse en sites M1,3 avec respectivement, des environnements octaédriques Mg_2Mn et MgMn_2 . L'intensité de l'ensemble de ces bandes supplémentaires augmente progressivement jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,4$, conjointement à la proportion d'amphibole dans la paragenèse. La structure de l'amphibole permet, grâce aux dimensions variables de ses divers sites d'accueil, (M4,2,1,3) d'absorber l'excès de manganèse n'incorporant plus la structure du talc.

Bandes	Paramètres	0	0,1	0,2	0,3	0,4
Talc $\text{Mg}_3\text{-OH}$	Position	3676	3676	3676	3676	3676
	Largeur	3,8	3,6	3,8	4,4	4,2
	Intensité	7,41	5,24	8,00	2,80	1,21
Amphibole $\square(\text{MnMn})\text{Mg}_3\text{-OH}$	Position			3668	3669	3669
	Largeur			3,8	6,2	6,6
	Intensité			0,38	1,15	2,73
Talc $\text{Mg}_2\text{Mn-OH}$	Position		3663	3663	3662	3662
	Largeur		3,4	3,6	3,6	3,4
	Intensité		0,69	0,46	0,16	0,09
Amphibole $\square(\text{MnMn})\text{Mg}_2\text{Mn-OH}$	Position			3657	3657	3657
	Largeur			4,8	5,2	5,6
	Intensité			0,33	0,54	1,39
Amphibole $\square(\text{MnMn})\text{MgMn}_2\text{-OH}$	Position			3644	3644	3644
	Largeur			3	3,8	4,4
	Intensité			0,05	0,10	0,25

Tableau IV-3 : Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes, dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres infrarouge le long du joint talc – talc à manganèse ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$).

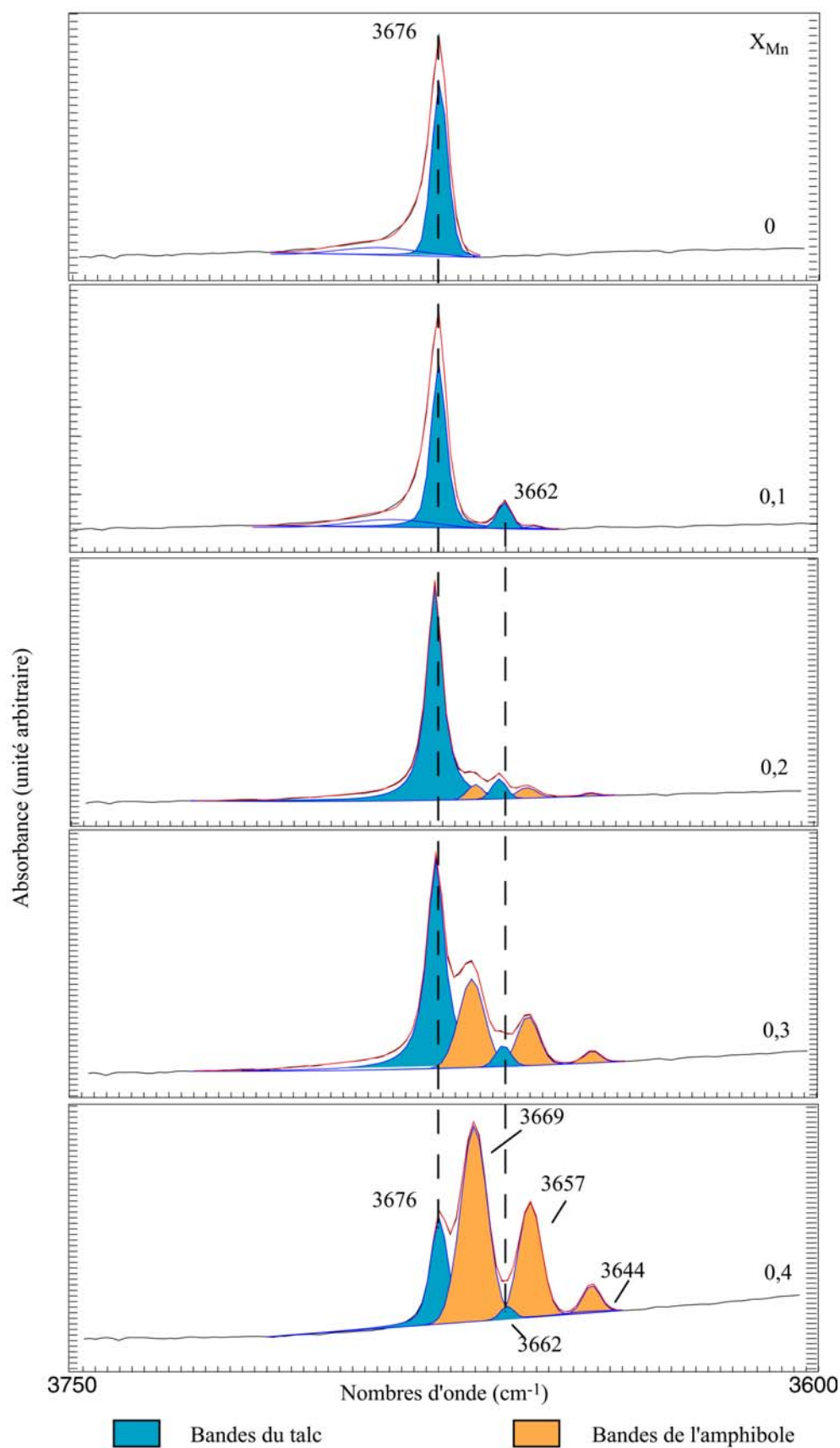


Figure IV-2 : Spectres infrarouge obtenus pour les compositions synthétisées le long du joint talc - talc à manganèse dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$).

IV-2 : Le manganèse dans la phlogopite

a- Paragenèses

La composition chimique de la phlogopite est $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Le magnésium y occupe les trois sites octaédriques, comme dans le talc. Le remplacement du magnésium par du manganèse en sites octaédriques a été tenté pour obtenir une phlogopite à manganèse de formule idéale : $\text{KMn}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Les conditions de synthèse choisies sont également 600°C, 1 kbar en conditions de fugacité d'oxygène imposées par les assemblages Magnétite-Wustite pour les conditions réductrices, Nickel-Oxyde de Nickel pour les conditions intermédiaires et Hématite-Magnétite pour les conditions les plus oxydantes. Comme dans le cas des amphiboles, il est important de faire varier les conditions de fugacité d'oxygène pour évaluer son influence sur l'état de valence du manganèse et sa capacité d'incorporation à la structure des phlogopites. Les conditions réductrices interdisent la présence de Mn^{3+} , elles montrent ainsi les teneurs maximales en Mn^{2+} possible dans les micas. Les expériences ont été réalisées en autoclave à joint froid pour une durée de dix jours.

L'identification des produits de synthèse a été orientée par les travaux de Hazen et Wones (1972). Les résultats expérimentaux obtenus le long du joint, dans les trois conditions de f_{O_2} , sont des présentés dans le tableau IV-4. La limite de stabilité de la phlogopite est plus étendue en conditions oxydantes et passe de $X_{\text{Mn}} = 0,3$ en condition MW à $X_{\text{Mn}} = 0,5$ en condition HM. Les paragenèses observées sont ensuite l'équivalent manganifère de certaines phases issues de la décomposition thermique de la phlogopite stricto sensu, leucite, forstérite, pour les compositions les moins riches en manganèse, et téphroïte vers la composition globale la plus manganifère. La kalsilite, qui est attendue dans cette paragenèse a été observée occasionnellement (Bailey, 1984), en conditions MW et NNO. En condition HM, la présence de la bixbyite incorpore le manganèse car il ne peut plus s'intégrer à la structure de la phlogopite. Quelles que soient les conditions de f_{O_2} , la phlogopite à manganèse n'est pas stable à 600°C et 1kbar.

X_{Mn}	Paragenèses en conditions MW	Paragenèses en conditions NNO	Paragenèses en conditions HM
0	Phlogopite	Phlogopite	Phlogopite
0,1	Phlogopite	Phlogopite	Phlogopite
0,2	Phlogopite	Phlogopite	Phlogopite
0,3	Phlogopite	Phlogopite	Phlogopite
0,4	Phlogopite + Téphroïte + (Leucite) + (Forstérite)	Phlogopite	Phlogopite
0,5	Phlogopite + Leucite + Téphroïte + Forstérite	Phlogopite + (Téphroïte)	Phlogopite
0,6	Phlogopite + Leucite + Téphroïte + Forstérite	Phlogopite + Téphroïte	Phlogopite + (Bixbyite)
0,7	Phlogopite + Leucite + Téphroïte + Forstérite	Phlogopite + Téphroïte	Phlogopite + Bixbyite + (sanidine)
0,8	Phlogopite + Leucite + Téphroïte + (Forstérite)	Phlogopite + Téphroïte	Phlogopite + Bixbyite + sanidine
0,9	Phlogopite + Leucite + Téphroïte + (Kalsilite)	Phlogopite + Téphroïte + Leucite	Phlogopite + Bixbyite + sanidine
1	(Phlogopite) + Leucite + Téphroïte + Kalsilite	(Phlogopite) + Téphroïte + Leucite	(Phlogopite) + Bixbyite + sanidine

Tableau IV-4 : Produits de synthèse obtenus le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse en conditions MW, NNO, HM (T = 600°C, P = 1kbar).

Les minéraux apparaissant dans les paragenèses avec les phlogopites sont :

La bixbyite : Mn_2O_3

La forsterite : Mg_2SiO_4

La kalsilite : KAlSiO_4

La leucite : KAlSi_2O_6

La sanidine : $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$

La tephroïte : Mn_2SiO_4

b- Paramètres de maille de la phlogopite

Les valeurs des paramètres de maille sont reportées dans le tableau IV-5 et leurs variations indiquées sur la figure IV-3.

L'évolution des paramètres de maille est semblable dans les différents cas de f_{O_2} imposées. En condition MW, tous les paramètres restent inchangés jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,3$ puis augmentent jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,7$ et diminuent ensuite. En condition NNO, le paramètre **a** augmente jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,6$ et reste stable ensuite, les paramètres **b** et **c** restent constant, tout au long du joint. En condition HM, les trois paramètres augmentent jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,5$ et diminuent ensuite. L'angle β reste constant, autour de 100° , quelles que soient les conditions de f_{O_2} . Reflétant ces évolutions, les variations des volumes de maille montrent une augmentation puis un retour aux valeurs initiales vers le pôle manganifère.

Discussion sur l'évolution des paramètres de maille

Les augmentations de **a** et **c** traduisent l'incorporation de Mn^{2+} à la place de Mg plus petit que lui. Lorsque cette augmentation se stabilise, la teneur maximum en Mn^{2+} est atteinte. Il apparaît que le paramètre **a** augmente jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,7$ en condition MW et seulement $X_{\text{Mn}} = 0,5$ en condition HM. La solution solide étant plus étendue avec des conditions oxydantes, l'incorporation de Mn^{2+} doit être combinée à celle de Mn^{3+} , ce qui limite l'augmentation des paramètres de maille en condition HM.

	a(Å)			b(Å)			c(Å)			β(°)			V(Å³)		
X_{Mn}	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM	MW	NNO	HM
0	5,327(2)	5,335(2)	5,316(1)	9,197(2)	9,206(3)	9,222(2)	10,298(2)	10,291(3)	10,306(2)	99,92(2)	99,98(2)	99,90(1)	497,02	497,86	497,72
0,1	5,339(1)	5,327(1)	5,324(3)	9,233(1)	9,208(2)	9,229(3)	10,310(1)	10,313(2)	10,311(3)	99,86(1)	99,94(1)	99,99(3)	500,73	498,30	499,10
0,2	5,337(1)	5,332(1)	5,344(1)	9,238(3)	9,221(3)	9,242(2)	10,314(2)	10,304(2)	10,323(2)	99,86(1)	99,97(2)	99,95(1)	501,03	498,95	502,14
0,3	5,343(2)	5,346(2)	5,356(1)	9,219(2)	9,212(2)	9,272(2)	10,322(4)	10,312(4)	10,338(2)	99,86(2)	99,96(2)	99,99(1)	501,03	500,14	505,62
0,4	5,349(2)	5,354(1)	5,363(1)	9,235(3)	9,210(2)	9,278(2)	10,322(3)	10,324(2)	10,336(2)	99,81(2)	99,97(1)	100,00(2)	502,50	501,37	506,46
0,5	5,365(2)	5,356(2)	5,377(1)	9,264(3)	9,216(2)	9,308(3)	10,341(3)	10,325(2)	10,354(2)	100,00(2)	99,96(1)	100,03(1)	506,22	501,96	510,30
0,6	5,364(1)	5,371(3)	5,369(1)	9,278(2)	9,218(3)	9,304(2)	10,345(2)	10,330(3)	10,314(2)	99,92(1)	100,05(2)	99,73(2)	507,22	503,60	507,85
0,7	5,382(1)	5,371(2)	5,361(2)	9,306(2)	9,211(3)	9,278(5)	10,358(2)	10,341(2)	10,287(4)	99,96(1)	100,03(2)	99,85(2)	510,99	503,74	504,19
0,8	5,374(2)	5,370(2)	5,360(2)	9,282(4)	9,212(4)	9,256(5)	10,344(3)	10,346(4)	10,269(3)	99,93(2)	100,00(2)	99,85(1)	508,25	504,04	502,05
0,9	5,364(2)	5,368(2)	5,354(3)	9,277(4)	9,206(4)	9,251(5)	10,331(4)	10,328(4)	10,259(4)	99,90(2)	100,03(2)	99,84(3)	506,43	502,53	500,63

Tableau IV-5 : Paramètres de maille **a**, **b**, **c**, l'angle **β** et volume le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse
(T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = MW, NNO et HM).

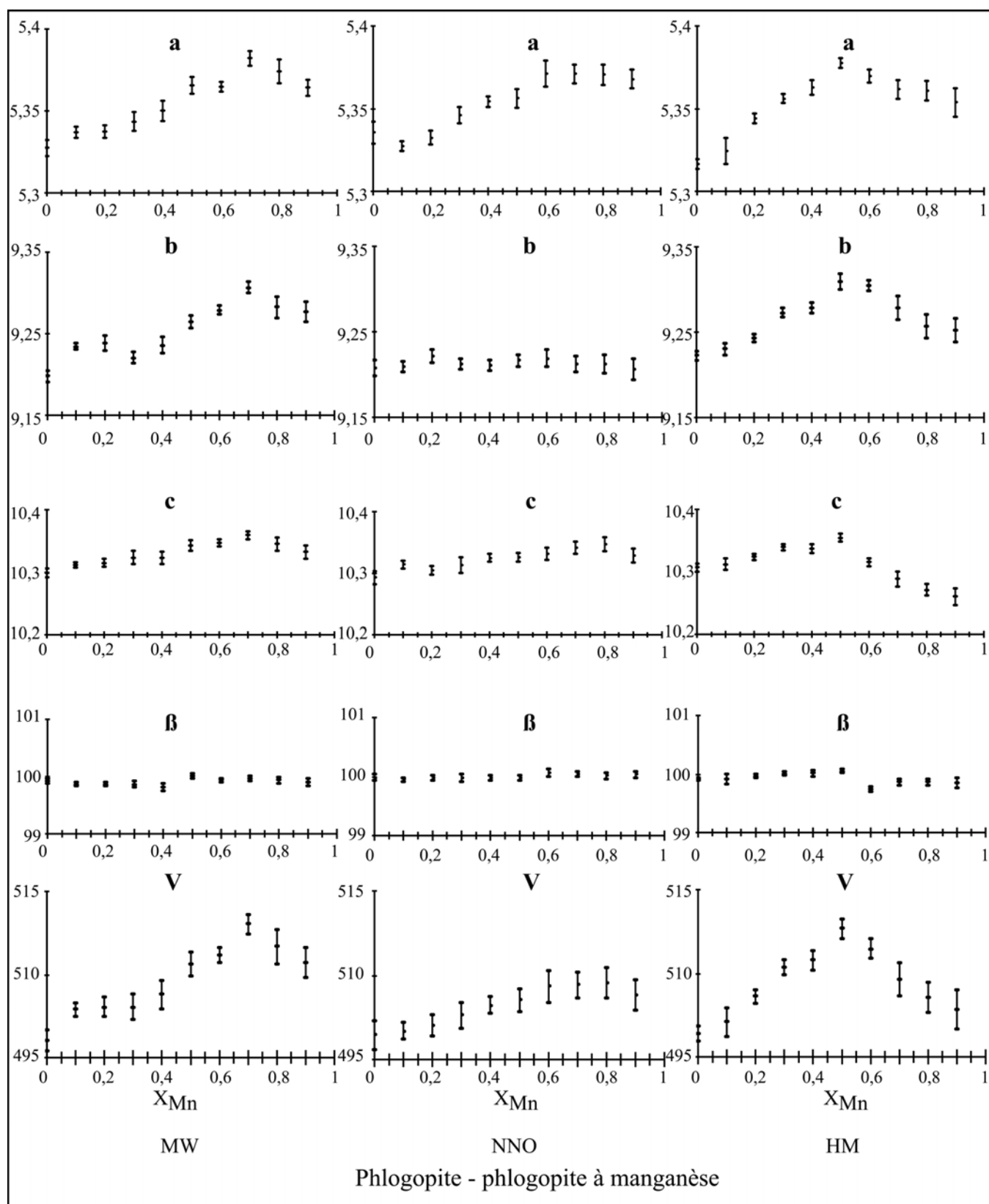


Figure IV-3 : Evolution des paramètres **a**, **b**, **c**, de l'angle β et du volume de maille le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse
($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW, NNO et HM}$).

c- Spectrométrie infrarouge

Domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) de la phlogopite

Le spectre infrarouge du pôle magnésien de la phlogopite potassique a déjà été interprété (Farmer, 1974). Il présente une bande principale à 3721 cm^{-1} et une bande de plus faible nombre d'ondes, à 3682 cm^{-1} , comme le montre la figure IV-4. La bande à 3721 cm^{-1} correspond à la configuration locale $^{[A]}\text{K}(\text{MgMgMg})\text{-OH}$ et la bande à 3685 cm^{-1} à la configuration locale $^{[A]}\square(\text{MgMgMg})\text{-OH}$. La composition tétraédrique en (Si_3Al) de la phlogopite indique un rapport $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 0,25$. Ceci permet d'envisager la présence de deux types de couronnes tétraédriques ayant les rapports $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ encadrant cette valeur soit (Si_5Al) où $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 0,2$ et (Si_4Al_2) où $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 0,33$.

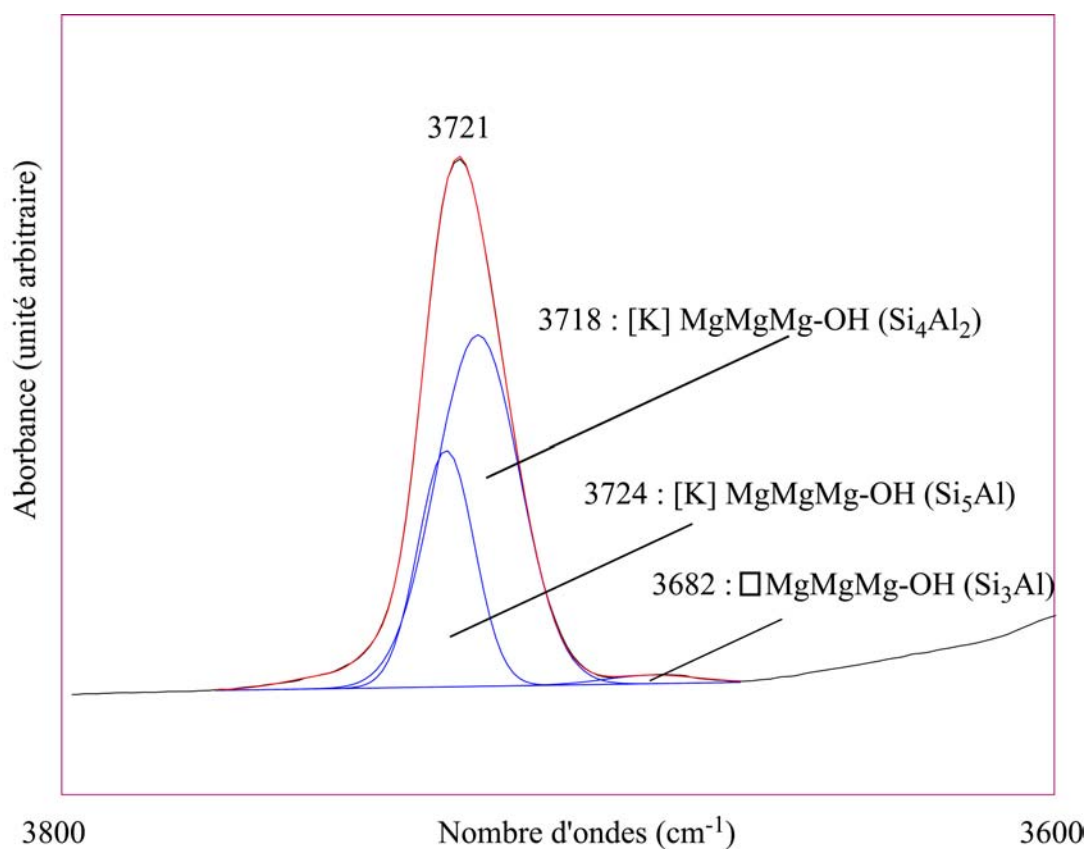


Figure IV-4 : Spectre infrarouge, décomposé en Gaussiennes, de la phlogopite dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements OH
($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$).

La décomposition en du spectre de la phlogopite montre l'effet de deuxième voisin des couronnes tétraédriques. Cette décomposition révèle, en particulier, une bande à 3724 cm^{-1} pour les groupements OH pointant vers un anneau de six tétraèdres de composition Si_5Al et une bande à 3718 cm^{-1} pour les OH pointant vers des couronnes tétraédriques en Si_4Al_2 . Les données quantitatives issues des spectres infrarouge indiquent une proportion de 66% de groupement OH pointant au centre des couronnes Si_4Al_2 et 33% pointant au centre des couronnes Si_5Al . L'intensité trop faible de la bande de vibration des groupements OH pointant vers un site A vacant, située à 3682 cm^{-1} , ne permet pas d'individualiser les contributions des

différentes couronnes tétraédriques. Elle représente cependant 1% des vibrations d'élongation des groupements OH, on peut donc en déduire l'absence de 1% des cations compensateurs en site interfoliaire.

Evolution des spectres le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse

La figure IV-7 montre l'empilement des spectres infrarouge le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse sous les trois conditions de f_{O_2} adoptée dans cette étude. La substitution du magnésium par le manganèse en sites octaédriques se traduit par l'apparition de nouvelles bandes. Ces bandes résultent du changement d'occupation des sites octaédriques entourant les groupements OH, avec des triplets d'intensités variables attribués aux environnements premiers voisins Mg_3 , Mg_2Mn , $MgMn_2$. Chaque nouvelle bande se divise en deux, l'une due aux groupements OH pointant vers une couronne de six tétraèdres de composition Si_5Al , l'autre due aux groupements OH orientés vers les couronnes de composition Si_4Al_2 . La figure IV-5 montre l'évolution des différents types d'environnements octaédriques avec l'incorporation du manganèse, d'après les décompositions des spectres infrarouge le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse en condition NNO. Les caractéristiques de chaque bande sont récapitulées dans les tableaux IV-7, IV-8 et IV-9. Ces évolutions sont similaires sous les trois conditions de f_{O_2} .

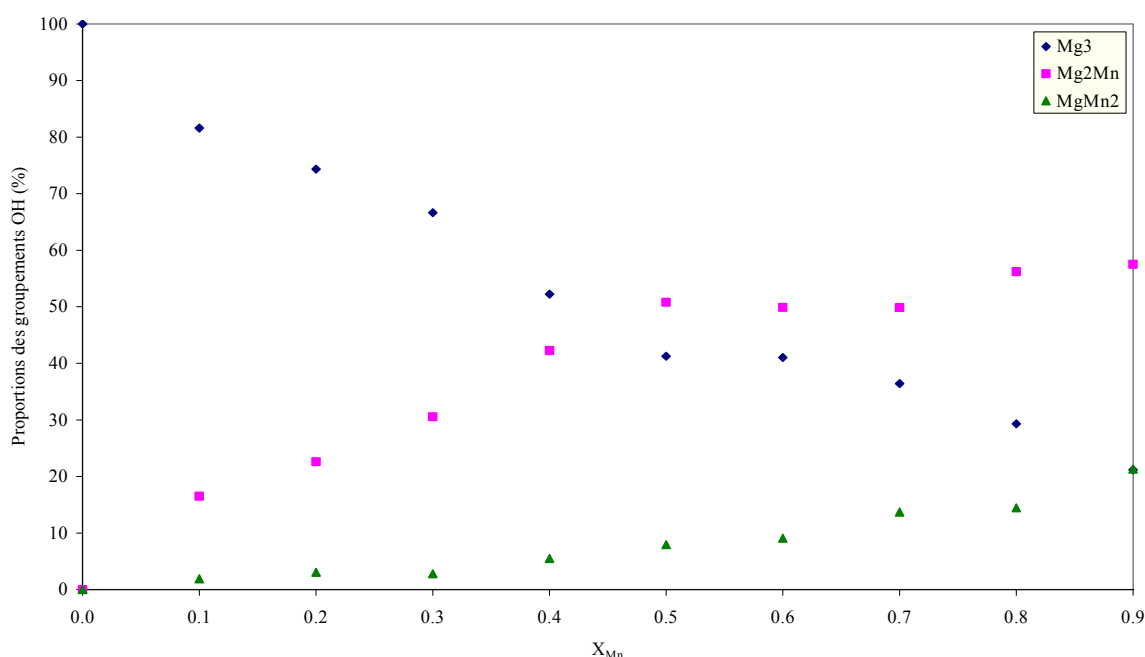


Figure IV-5 : Evolution des proportions des différents environnements octaédriques en condition NNO.

On remarque, d'après le tableau IV-6, une variation des proportions des deux types de couronnes tétraédriques Si_5Al et Si_4Al_2 jusqu'à $X_{\text{Mn}} = 0,2$ dans les trois conditions de fO_2 . Ces proportions se stabilisent ensuite avec un nouveau rapport. Dès $X_{\text{Mn}} = 0,2$, et au-delà, le rapport initial de 33% de couronnes Si_5Al et 66% Si_4Al_2 évolue vers environ 15% de couronnes Si_5Al pour 85% de couronnes Si_4Al_2 . Ainsi, l'incorporation du manganèse divalent favorise l'aluminium en position tétraédrique.

	MW		NNO		HM	
X_{Mn}	Si_5Al	Si_4Al_2	Si_5Al	Si_4Al_2	Si_5Al	Si_4Al_2
0	35%	65%	32%	68%	28%	72%
0,1	16%	84%	22%	78%	23%	77%
0,2	17%	83%	15%	85%	15%	85%
0,3	19%	81%	18%	82%	15%	85%
0,4	19%	81%	15%	85%	17%	83%
0,5	22%	78%	18%	82%	15%	85%
0,6	30%	70%	18%	82%	17%	83%

Tableau IV-6 : Evolution des rapports Si/Al déduits des spectres infrarouge décomposés, le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse.

Les points communs entre les trois séries des spectres sont nombreux. Comme le montrent les figures IV-6 et IV-7, la chute des intensités de vibration d'élongation des groupements OH est la même dans les trois cas. Deux effets peuvent se conjuguer pour expliquer la chute des intensités des bandes de vibration. Elle semble surtout due à l'apparition de nouvelles phases anhydres et à la proportion de plus en plus faible de phlogopite dans le système. Pourtant le domaine monophasé n'est pas le même selon les trois conditions, la phlogopite à manganèse apparaît plus stable en conditions oxydantes. En condition HM, la chute des intensités de vibration des groupements OH est amorcée dans le domaine monophasé, alors que la phlogopite est la seule phase synthétisée. Comme dans le cas des amphiboles à manganèse, les phlogopites à manganèse sont susceptibles d'incorporer le manganèse trivalent (Hiroi *et al.*, 1992 et Sherman & Vergo, 1998). L'incorporation maximale de manganèse entraîne une distorsion des sites octaédriques par l'effet Jahn-Teller avec un changement de valence du manganèse (de Mn^{2+} à Mn^{3+}) (Ghose, 1986). Cette oxydation induit la cassure des groupements OH entraînant le départ du proton. Ce mécanisme est vraisemblable, en quantité modérée, en condition oxydante HM. Il est, par contre, impossible en conditions MW et NNO où seules les phases annexes non-hydroxylées sont responsables de la chute d'intensité des bandes de vibration des groupements OH dans l'infrarouge.

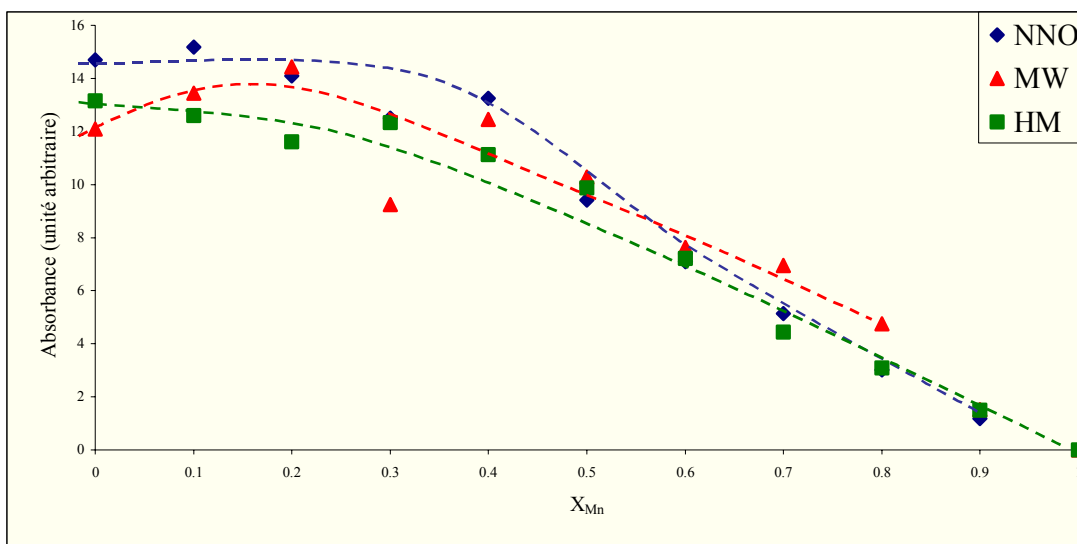


Figure IV-6 : Evolution des intensités de vibration des groupements OH normalisées, le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse

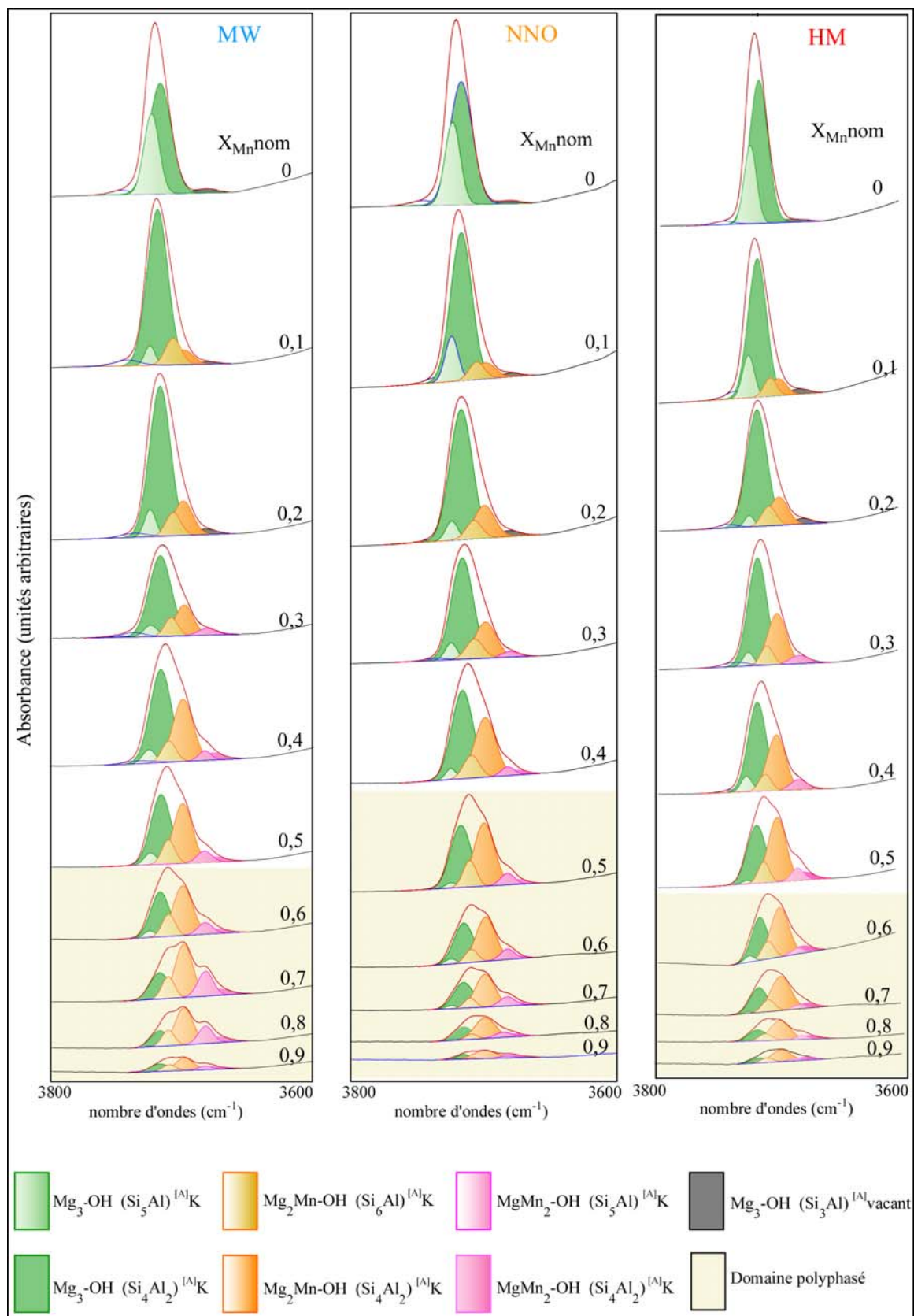


Figure IV-7 : Spectres infrarouge, décomposés en Gaussiennes, le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = MW, NNO et HM).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3723	3724	3724	3724	3724	3724	3724	3725	3725	
	Largeur	13,6	9	10	12	11,4	11	10	6	6,8	
	Intensité	3,75	0,61	0,94	0,47	0,52	0,45	0,23	0,02	0,02	
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position	3716	3719	3717	3717	3715	3716	3717	3717	3717	3717
	Largeur	20	18,6	18,8	19,8	19	18,2	16,8	17,2	16	16,2
	Intensité	7,62	10,02	9,71	5,46	6,06	4,40	2,62	1,57	0,88	0,38
K Mg ₂ Mn-OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position		3707	3707	3708	3709	3710	3710	3710	3710	3709
	Largeur		14	13,4	12	12,6	11,6	11,6	11,2	11,2	11,6
	Intensité		1,30	1,07	0,77	0,93	0,98	0,90	0,86	0,62	0,23
K Mg ₂ Mn-OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position		3699	3699	3698	3699	3699	3699	3699	3698	3698
	Largeur		17,4	17	16	17,8	17	17,4	15,8	16	15,8
	Intensité		0,89	2,03	1,69	3,84	3,53	3,00	2,90	2,07	0,61
□ Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₃ Al) puis K MgMn ₂ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3682	3680	3682	3681	3682	3683	3682	3682	3682	3682
	Largeur	20	16,2	19,2	16	10,8	13	13,2	13,8	13	12
	Intensité	0,29	0,16	0,38	0,39	0,36	0,53	0,54	1,18	0,79	0,14
K MgMn ₂ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position				3663	3676	3675	3674	3671	3672	3676
	Largeur				15,6	18,2	20	19,6	19,2	19,2	19,2
	Intensité				0,04	0,46	0,38	0,33	0,42	0,38	0,16
Intensité totale (cm²)		11,66	12,98	14,13	8,82	12,17	10,27	7,62	6,95	4,76	1,52

Tableau IV-7 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des OH pour les spectres des micas de synthèses le long du joint phlogopite- phlogopite à manganèse (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = MW).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3723	3724	3724	3724	3725	3725	3725	3724	3723	3724
	Largeur	12,2	10,8	10,6	10,2	9	9,6	9,6	10	10,2	8,2
	Intensité	4,30	1,60	0,76	0,67	0,39	0,17	0,20	0,12	0,06	0,04
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position	3717	3717	3717	3716	3716	3717	3715	3715	3715	3715
	Largeur	19,8	18,2	19,8	19	18,8	18	17,2	17,4	16	11,4
	Intensité	9,56	10,50	9,64	7,54	6,53	3,72	2,71	1,75	0,83	0,21
K Mg ₂ Mn-OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position		3706	3707	3707	3709	3710	3709	3710	3709	3709
	Largeur		14,2	13,8	15	14	11,6	10,8	10,2	10	7,2
	Intensité		1,40	0,95	1,15	1,25	1,02	0,56	0,39	0,21	0,05
K Mg ₂ Mn-OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position		3699	3700	3699	3699	3700	3699	3699	3699	3699
	Largeur		17,6	18	18,4	18,6	18	17,2	17	18	19,4
	Intensité		1,05	2,21	2,62	4,35	3,76	2,98	2,18	1,48	0,64
□ Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₃ Al) puis K MgMn ₂ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3682	3680	3681	3680	3682	3682	3682	3682	3685	3682
	Largeur	21,4	16,6	19,2	15,4	11,8	12	12,2	13,4	14	12,2
	Intensité	0,25	0,28	0,43	0,35	0,40	0,46	0,51	0,48	0,29	0,11
K MgMn ₂ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position					3675	3676	3675	3674	3676	3674
	Largeur					17,2	17,6	12,4	18,2	13	17,6
	Intensité					0,33	0,28	0,14	0,22	0,15	0,14
Intensité totale (cm²)		14,11	14,83	13,99	12,33	13,25	9,41	7,10	5,14	3,01	1,19

Tableau IV-8 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas de synthèses le long du joint phlogopite- phlogopite à manganèse (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = NNO).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3724	3724	3724	3725	3725	3725	3723	3724	3725	3722
	Largeur	12	11,4	9	10	10,6	9	9,6	8,6	11,6	9,6
	Intensité	3,24	1,65	0,35	0,48	0,58	0,11	0,21	0,05	0,05	0,03
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position	3717	3717	3718	3717	3716	3716	3714	3715	3717	3715
	Largeur	18	18	19,8	18,6	18	18,6	16	16,4	16,6	16
	Intensité	8,88	8,45	7,96	6,89	5,61	3,79	2,40	1,32	0,74	0,28
K Mg ₂ Mn-OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position		3706	3708	3709	3709	3710	3707	3707	3710	3709
	Largeur		12	13,8	12,2	12	11	12	12	12	10,6
	Intensité		0,75	0,93	0,82	0,71	0,82	0,74	0,47	0,34	0,18
K Mg ₂ Mn-OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position		3699	3700	3701	3700	3699	3697	3697	3699	3697
	Largeur		15	18	18,2	18	17,8	18	19,2	19,2	18
	Intensité		0,86	1,76	3,23	3,50	4,03	3,12	2,13	1,51	0,74
□ Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₃ Al) puis K MgMn ₂ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3692	3682	3680	3682	3681	3682	3682	3682	3682	3685
	Largeur	30,8	20	19,2	18,6	16,2	12	12	12	10,8	12,2
	Intensité	0,35	0,37	0,38	0,54	0,58	0,53	0,25	0,16	0,17	0,09
K MgMn ₂ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position						3677	3678	3677	3676	3677
	Largeur						20,4	18,8	18,2	19,8	15,8
	Intensité						0,58	0,49	0,31	0,27	0,18
Intensité totale (cm²)		12,47	12,08	11,38	11,96	10,98	9,86	7,21	4,44	3,08	1,5

Tableau IV-9 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas de synthèses le long du joint phlogopite- phlogopite à manganèse (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = HM).

IV-3 Conclusions

Le manganèse intègre difficilement la structure des phyllosilicates 2:1 en quantité notable. Dans le cas du talc, une amphibole de type manganocummingtonite, cristallise dès que le manganèse atteint le seuil de saturation dans le talc, autour de $X_{Mn} = 0,2$, imposé par des contraintes stériques. La structure de la phlogopite convient mieux à l'incorporation du manganèse, car l'angle de rotation tétraédrique, de l'ordre 8° , est plus élevé que dans le talc, ce qui offre à la structure une capacité d'adaptation supérieure, et permet donc l'incorporation du manganèse, remplaçant le magnésium, en plus grande proportion. De plus, la composition constante de la couche tétraédrique du talc, Si_4 , limite les capacités d'adaptation stérique de sa structure. Par contre, dans les micas trioctaédriques, les substitution couplées impliquant les sites tétraédriques, octaédriques et interfoliaires offrent une capacité d'incorporation d'éléments de taille et de charge variables beaucoup plus étendue.

Cependant, indépendamment des conditions de f_{O_2} , la composition globale correspondant à une phlogopite magnésio-manganifère produit des assemblages complexes à partir de $X_{Mn} = 0,4$, indiquant une saturation de la structure du mica, et reflètent la limite de capacité de la structure de la phlogopite à s'adapter à l'incorporation du manganèse.

Ces résultats rejoignent les observations classiques dans le milieu naturel sur les micas trioctaédriques à manganèse, qui sont toujours plus riches en aluminium que la phlogopite de composition idéale. Cet enrichissement en aluminium, octa- et tétracoordonné, permet d'adapter la structure à la présence du gros cation Mn^{2+} en site octaédrique. Les compositions des micas trioctaédriques naturels riches en manganèse divalent se rapprochent généralement de celles de l'équivalent manganifère de la sidérophylite $K(Fe^{2+}_2Al)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$.

De plus, les analyses infrarouge dans le domaine de vibration des groupements OH indiquent une progressive déprotonation de la structure du mica. Comme dans la richtérite, elle reflète l'augmentation de l'état de valence du manganèse, de divalent à trivalent. Cette présence de manganèse trivalent, de plus petite taille que le manganèse divalent, favorise la stabilité de la structure, pour des raisons stériques. En effet, le rayon ionique du manganèse trivalent hexacoordonné ($0,635 \text{ \AA}$), plus proche de celui de l'aluminium ($0,535 \text{ \AA}$) que de celui du manganèse divalent ($0,83 \text{ \AA}$) favorise l'adaptation stérique entre couches tétra- et octaédrique.

Chapitre V

Incorporation du manganèse couplé au zinc, dans les sites M1 et M2 des micas.

Après avoir précisé le rôle du couple Mn - Zn dans les amphiboles, nous tenons à vérifier l'influence de ce couple sur les micas et principalement dans le cas des phlogopites.

V-1 Incorporation de Mn - Zn le long du joint phlogopite - phlogopite à Mn-Zn.

Nous avons cherché à remplacer le magnésium des sites octaédriques M1,2 de la phlogopite $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ par un couple Mn - Zn en égale proportion pour obtenir une phlogopite de formule théorique idéale $\text{K}(\text{MnZn})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. La proportion Mn - Zn est la même que celle utilisée dans les richtérites pour permettre de comparer les influences des deux cations dans les deux familles de silicates concernées.

Deux séries de synthèses ont été effectuées en autoclave à joint froid à 600°C, 1 kbar, en conditions de fugacité d'oxygène imposées par les tampons NNO et HM. Il n'a pas été jugé utile d'effectuer ces synthèses en conditions réductrices imposées par l'assemblage MW car les résultats obtenus dans les amphiboles étaient très proches de ceux réalisés en conditions NNO. Il doit en être de même concernant les phlogopites. Les durées de synthèse nécessaires ont été de dix jours.

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, ici de $X_{\text{MnZn}} = (\text{Mn} + \text{Zn}) / (\text{Mn} + \text{Zn} + \text{Mg})$.

a- Paragenèses

X_{MnZn}	NNO	HM
0	Phlogopite	Phlogopite
0,1	Phlogopite	Phlogopite
0,2	Phlogopite	Phlogopite
0,3	Phlogopite	
0,4	Phlogopite	Phlogopite + (Héaérolite)
0,5	Phlogopite + (Willemite)	Phlogopite + Héaérolite
0,6	Phlogopite + Willemite + (Orthose)	Phlogopite + Héaérolite
0,7	Phlogopite + Willemite + Orthose	(Phlogopite) + Héaérolite + (Willemite)
0,8	Phlogopite + Willemite + Orthose	Héaérolite + Willemite + (Sanidine)
0,9	Phlogopite + Willemite + Orthose	Héaérolite + Willemite + Sanidine
1	Phlogopite + Willemite + Orthose	Héaérolite + Willemite + Sanidine

Tableau V-1 : Paragenèses observées le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse-zinc ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

Les minéraux apparaissant dans les paragenèses, avec les phlogopites, sont :

La héaérolite : ZnMn_2O_4

L'orthose : KAlSi_3O_8

La sanidine : KAlSi_3O_8

La willemite : Zn_2SiO_4

Lors du remplacement du magnésium par le couple manganèse - zinc, la stabilité de la phlogopite est de plus en plus précaire indépendamment des conditions de f_{O_2} . Cependant, le domaine de stabilité de la phlogopite est légèrement plus étendu en conditions NNO, allant jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,5$, qu'en condition HM, où il s'étend jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,4$. En conditions NNO, la phlogopite est ensuite accompagnée de willemite, traduisant l'excès de zinc et d'orthose. En conditions HM, elle est accompagnée de héaérolite avant de se décomposer en willemite, sanidine et héaérolite.

b- Paramètres de maille

Les valeurs des paramètres de maille sont reportées dans les tableaux V-2 et V-3 et leurs variations sont représentées sur la figure V-1.

X_{MnZn}	$a(\text{\AA})$		$b(\text{\AA})$		$c(\text{\AA})$	
	NNO	HM	NNO	HM	NNO	HM
0	5,317(6)	5,318(9)	9,197(18)	9,199(29)	10,305(13)	10,311(24)
0,1	5,316(14)	5,319(16)	9,243(45)	9,216(45)	10,320(40)	10,299(36)
0,2	5,320(14)	5,316(12)	9,255(46)	9,190(39)	10,312(33)	10,291(29)
0,3	5,318(10)		9,227(34)		10,290(27)	
0,4	5,331(14)	5,316(13)	9,252(47)	9,163(46)	10,310(35)	10,250(37)
0,5	5,337(17)	5,317(16)	9,263(61)	9,180(58)	10,326(46)	10,251(42)
0,6	5,335(22)	5,316(9)	9,261(80)	9,147(38)	10,324(43)	10,254(23)
0,7	5,330(17)	5,299(13)	9,292(68)	9,066(82)	10,371(37)	10,275(38)

Tableau V-2 : Valeurs des paramètres de maille **a**, **b** et **c** le long du joint phlogopite - phlogopite à Mn-Zn ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

X_{MnZn}	$\beta(^{\circ})$		$V(\text{\AA}^3)$	
	NNO	HM	NNO	HM
0	99,91(10)	99,90(12)	496,4(23)	496,9(37)
0,1	99,84(21)	99,82(18)	499,7(60)	497,5(58)
0,2	99,86(15)	100,07(15)	500,2(49)	494,9(49)
0,3	99,97(12)		497,3(43)	
0,4	99,97(15)	99,90(16)	500,8(57)	491,9(57)
0,5	99,99(20)	99,80(18)	502,7(74)	493,1(69)
0,6	100,11(30)	100,00(17)	502,2(90)	491,0(43)
0,7	100,03(21)	99,99(15)	505,8(76)	486,1(76)

Tableau V-3 : Valeurs de l'angle β et du volume le long du joint phlogopite - phlogopite à Mn-Zn ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

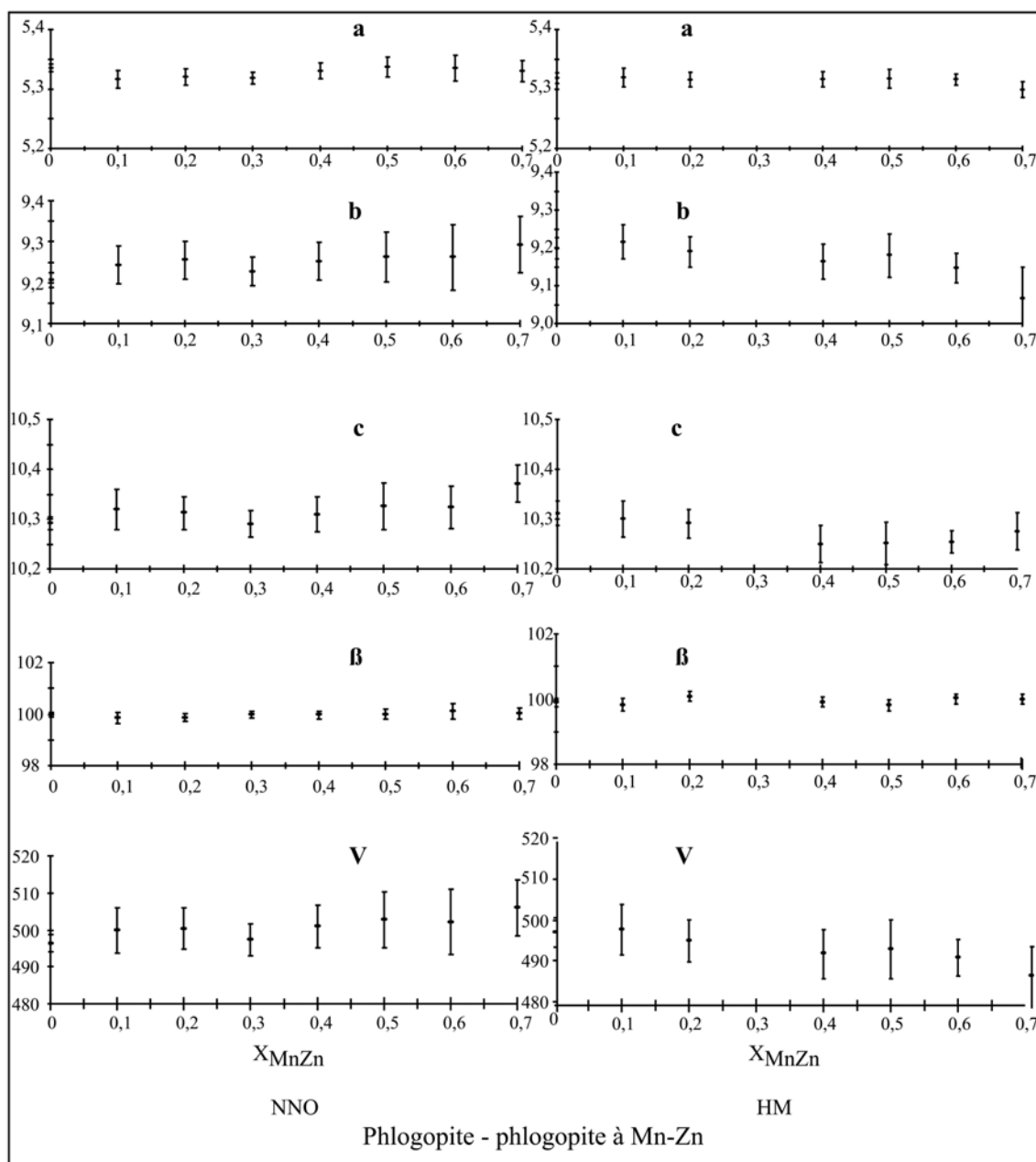


Figure V-1 : Evolution des paramètres de maille a (Å), b (Å), c (Å), de l'angle β (°) et du volume (Å³) le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

Les évolutions des paramètres de maille le long du joint phlogopite - phlogopite à Mn-Zn sont légèrement différentes sous les conditions de fugacités d'oxygènes imposées par les tampons NNO et HM. Tous les paramètres restent stables en conditions NNO. En conditions HM, **a**, **b** et **c** décroissent légèrement de façon régulière et entraînent une diminution générale du volume de maille.

Discussion sur l'évolution des paramètres de maille.

En terme de contraintes stériques, le remplacement de Mg par le couple Mn^{2+} - Zn^{2+} doit entraîner une dilatation du ruban octaédrique qui n'est pas observée en domaine monphasé en conditions MW et NNO. Par contre, en condition HM, les variations des paramètres de maille montrent une légère décroissance. Pour expliquer cette contradiction par rapport à nos attentes, la seule explication est le changement d'état de valence du manganèse, en quantité plus ou moins importante. L'incorporation variable du petit cation Mn^{3+} à la place de Mn^{2+} abaisse la valeur du rayon ionique moyen des cations occupant les sites octaédriques au même niveau que le rayon du magnésium en condition NNO et légèrement en-dessous en condition HM.

c- Spectrométrie infrarouge, le long du joint phlogopite - phlogopite à Mn-Zn sous les différentes conditions de $f\text{O}_2$ dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$)

Le spectre infrarouge de la phlogopite est le même que celui décrit au chapitre IV. Il présente une bande principale à 3725 cm^{-1} et une bande mineure à 3685 cm^{-1} .

La figure V-3 présente l'évolution du spectre lors du remplacement du magnésium par le couple manganèse-zinc en sites octaédriques M1,2, sous les conditions de fugacité d'oxygène imposées par les tampons NNO et HM.

L'évolution des spectres présente le même aspect général sous les deux conditions d'oxydo-réduction (NNO et HM). On remarque une nette diminution de l'intensité de vibration des groupements OH et un élargissement des bandes principale et mineure. Cet élargissement entraîne un décalage des bandes vers les plus bas nombres d'ondes jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,5$, ensuite, la bande semble retrouver sa position initiale. L'élargissement provient de l'incorporation du couple Mn-Zn en sites octaédriques. Nous observons deux nouvelles bandes dès $X_{\text{MnZn}} = 0,2$. Elles sont situées à 3709 et 3699 cm^{-1} et attribuées aux environnements $\text{Mg}_2(\text{MnZn})$ pointant vers le potassium avec des couronnes tétraédriques (Si_5Al) et (Si_4Al_2), respectivement. La bande à 3685 cm^{-1} est également élargie par la présence, dès $X_{\text{MnZn}} = 0,1$, d'une bande de vibration d'élongation des OH située à 3674 cm^{-1} et attribuée aux environnements $\text{Mg}_2(\text{MnZn})$ pointant vers un site interfoliaire vacant avec des couronnes tétraédriques (Si_3Al). Dans le cas de la bande mineur, la faible intensité ne permet pas de distinguer les différentes compositions des couronnes tétraédriques.

La diminution d'intensité est amorcée alors que la phlogopite est le seul minéral synthétisé (jusqu'à $X_{\text{MnZn}} = 0,4$ et $0,3$ en conditions NNO et HM, respectivement). Cette diminution est, bien sur, accentuée ensuite avec l'apparition des phases non-hydroxylées, comme le montre la figure V-2. Comme dans le cas des amphiboles, nous sommes en présence d'une cassure de la liaison O-H et d'un départ du proton. Le déficit de charge entraîné par ce départ résulte d'un changement de valence du manganèse de Mn^{2+} en Mn^{3+} .

Egalement, avec l'apparition des phases annexes, les cations Mn^{2+} et Zn^{2+} n'intègrent plus la structure du mica. Ce dernier privilégie les environnements octaédriques magnésiens

comme en atteste l'amorce du retour de la bande principale aux nombres d'ondes plus élevés de sa position initiale.

Enfin, contrairement aux remplacement de Mg par Mn dans les amphiboles et micas, nous n'avons pas observé d'environnements octaédriques $\text{Mg}(\text{MnZn})_2$ adjacent aux groupements OH qu'ils pointent vers les sites interfoliaires occupés ou lacunaires.

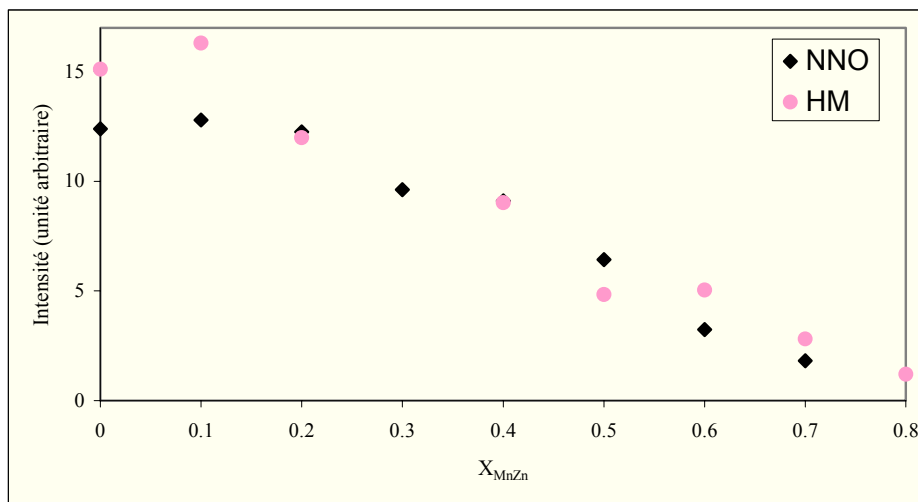


Figure V-2 : Evolution des surfaces relatives des bandes de vibration des groupements OH le long du joint phlogopite - phlogopite à Mn-Zn ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

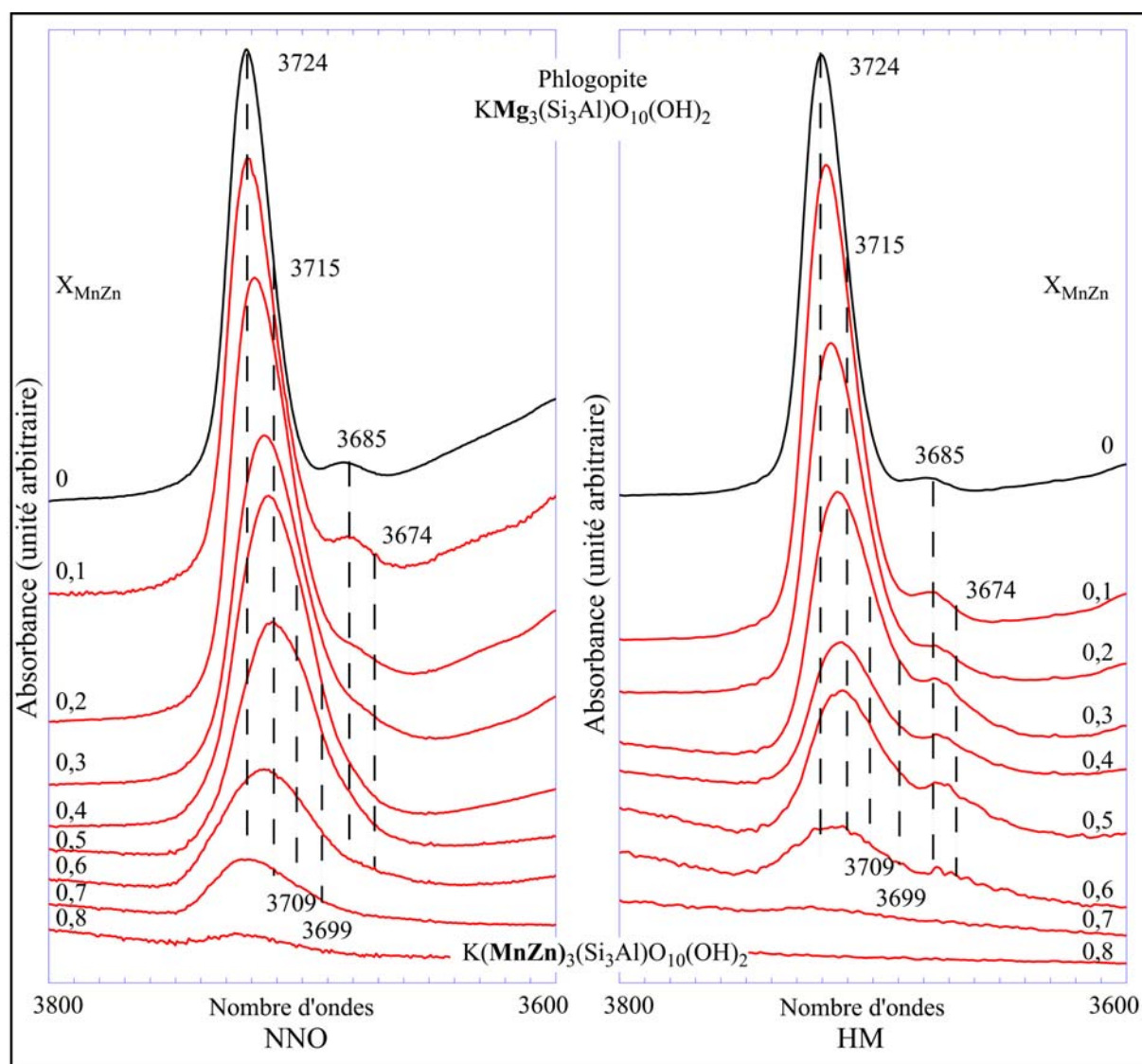


Figure V-3 : Spectres infrarouge empilés le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse-zinc dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

Malgré ces caractères similaires, on remarque une variation dans l'évolution de la bande mineure en fonction des conditions de f_{O_2} .

Cette bande résulte des groupements OH pointant vers une cavité interfoliaire vacante. L'incorporation du manganèse et du zinc paraît influencer sur la proportion de sites vacants dans la structure des micas, comme le montre la figure V-4. En effet, les phlogopites naturelles présentent régulièrement de 1 et 5 % d'espaces interfoliaires vacants (Cruciani *et al.*, 1995 ; Cruciani et Zanazzi, 1994), son pôle magnésien ne déroge pas à cette observation. Dans nos phlogopites magnésiennes synthétisées en conditions NNO et HM, environ 1,5 % des cavités interfoliaires sont vacantes. Avec l'incorporation du manganèse et du zinc, cette valeur croît, elle atteint 7 et 10 % en conditions NNO et HM respectivement pour $X_{\text{MnZn}} = 0,5$. Cette particularité n'est pas observable dans le cas du remplacement de Mg par Mn. Les bandes de vibrations des groupements OH pointant vers des sites interfoliaires occupés sont décalés vers les plus faibles nombres d'ondes par le manganèse octaédrique et masquent les bandes de vibrations des groupements OH pointant vers les sites vacants. Dans le cas du remplacement de Mg par MnZn, les bandes de vibrations des groupements OH pointant vers les sites vacants

ne sont pas masqués car nous n'avons pas observé d'environnements octaédriques $\text{Mg}(\text{MnZn})_2$.

La configuration avec trois cations différents occupant les trois sites octaédriques adjacents à un groupement OH déforme localement la couche octaédrique. La couronne tétraédrique est contrainte de s'adapter en adoptant une géométrie irrégulière, créant une cavité interfolaire distordue qui favorise le départ du potassium. Ce départ du cation compensateur est favorisé en conditions oxydantes, le potassium doit être plus déstabilisé.

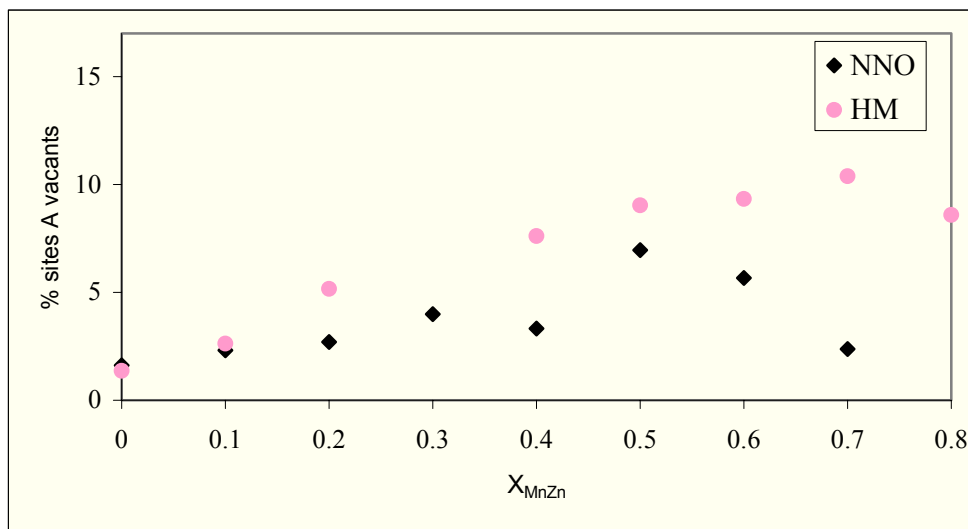


Figure V-4 : Evolution de la quantité de groupements OH pointant vers des sites A vacants en fonction de X_{MnZn} , le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse-zinc ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$ et HM).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3725	3726	3725	3724	3725	3725	3725	3724	3723	3724
	Largeur	12,4	11,6	12,2	12	11,4	9,6	9,6	10	10,2	8,2
	Intensité	2,98	0,99	1,45	0,53	0,58	0,17	0,20	0,12	0,06	0,04
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position	3718	3720	3718	3717	3716	3717	3715	3715	3715	3715
	Largeur	19,8	18,4	18	18	15,2	18	17,2	17,4	16	11,4
	Intensité	8,41	4,78	4,03	2,17	1,83	3,72	2,71	1,75	0,83	0,21
K Mg ₂ (MnZn)-OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position		3706	3709	3708	3705	3710	3709	3710	3709	3709
	Largeur		19,4	26,2	28,4	25,2	11,6	10,8	10,2	10	7,2
	Intensité		1,40	5,37	5,56	5,10	1,02	0,56	0,39	0,21	0,05
K Mg ₂ (MnZn)-OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position						3700	3699	3699	3699	3699
	Largeur						18	17,2	17	18	19,4
	Intensité						3,76	2,98	2,18	1,48	0,64
□ Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₃ Al)	Position	3685	3682	3680	3682	3682	3682	3682	3682	3685	3682
	Largeur	19,2	16,4	21	22,8	21,6	12	12,2	13,4	14	12,2
	Intensité	0,42	0,38	0,69	0,52	0,59	0,46	0,51	0,48	0,29	0,11
□ Mg ₂ (MnZn)-OH ^[4] (Si ₃ Al)	Position				3671		3676	3675	3674	3676	3674
	Largeur				22,4		17,6	12,4	18,2	13	17,6
	Intensité				0,27		0,28	0,14	0,22	0,15	0,14
Intensité totale (cm ²)		11,81	7,55	11,54	9,05	8,32	9,41	7,10	5,14	3,01	1,19

Tableau V-4 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes de décomposition dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas synthétiques le long du joint phlogopite- phlogopite à Mn-Zn (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = NNO).

Bandes	Paramètre	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position	3725	3726	3725	3724	3725	3725	3725	3724	3723	3724
	Largeur	9,4	11,6	12,2	12	11,4	9,6	9,6	10	10,2	8,2
	Intensité	1,13	0,99	1,45	0,53	0,58	0,17	0,20	0,12	0,06	0,04
K Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position	3720	3720	3718	3717	3716	3717	3715	3715	3715	3715
	Largeur	13,6	18,4	18	18	15,2	18	17,2	17,4	16	11,4
	Intensité	8,41	4,78	4,03	2,17	1,83	3,72	2,71	1,75	0,83	0,21
K Mg ₂ (MnZn)-OH ^[4] (Si ₅ Al)	Position		3706	3709	3708	3705	3710	3709	3710	3709	3709
	Largeur		19,4	26,2	28,4	25,2	11,6	10,8	10,2	10	7,2
	Intensité		1,40	5,37	5,56	5,10	1,02	0,56	0,39	0,21	0,05
K Mg ₂ (MnZn)-OH ^[4] (Si ₄ Al ₂)	Position						3700	3699	3699	3699	3699
	Largeur						18	17,2	17	18	19,4
	Intensité						3,76	2,98	2,18	1,48	0,64
□ Mg ₃ -OH ^[4] (Si ₃ Al)	Position	3685	3682	3680	3682	3682	3682	3682	3682	3685	3682
	Largeur	19,2	16,4	21	22,8	21,6	12	12,2	13,4	14	12,2
	Intensité	0,42	0,38	0,69	0,52	0,59	0,46	0,51	0,48	0,29	0,11
□ Mg ₂ (MnZn)-OH ^[4] (Si ₃ Al)	Position				3671		3676	3675	3674	3676	3674
	Largeur				22,4		17,6	12,4	18,2	13	17,6
	Intensité				0,27		0,28	0,14	0,22	0,15	0,14
Intensité totale (cm ²)		11,81	7,55	11,54	9,05	13,25	9,41	7,10	5,14	3,01	1,19

Tableau V-4 : Positions (cm⁻¹), largeurs à mi-hauteur (cm⁻¹) et intensités relatives des bandes de décomposition dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas synthétiques le long du joint phlogopite- phlogopite à Mn-Zn (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O2} = HM).

V-2 Conclusions

Contrairement au cas des amphiboles, le remplacement du magnésium par le couple manganèse - zinc n'étend pas le champ de stabilité de la phlogopite par rapport au remplacement du magnésium par le manganèse seul. Les rayons ioniques de Mg et Zn étant proche, la quantité maximale de Mn incorporée par le mica reste identique.

Cependant, le comportement des phlogopites reste proche de celui observé lors du remplacement de Mg par Mn. Au niveau de l'arrangement octaédrique local, les effets du zinc existent dans les micas, ce qui n'était pas le cas chez les amphiboles, favorisant le départ du cation compensateur. Bien que probable, la présence de Mn^{3+} reste être mineure car elle est difficilement déductible des spectres infrarouges et elle n'a pas non plus pu être vérifiée pour l'instant par une autre méthode d'analyse.

Chapitre VI

Incorporation du manganèse dans la clintonite, un mica dur

Dans les micas durs, margarite, éphesite et dans la clintonite $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Al}_3\text{Si})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ particulièrement, les sites tétraédriques sont élargies par l'enrichissement en aluminium tétracoordonné. Cette augmentation du volume moyen des tétraèdres entraîne une fermeture du site interfoliaire, permettant l'adaptation de la couche tétraédrique à la couche octaédrique sous-jacente, par augmentation de l'angle α de rotation des tétraèdres jusqu'à une valeur de 23° . Cette fermeture du site interfoliaire et la nécessité de présence d'un cation compensateur plus chargé qu'un cation alcalin, monovalent, permet d'envisager l'incorporation de Mn^{2+} , en remplacement de Ca^{2+} , dans l'espace interfoliaire de ces micas. Dans cette structure, le manganèse pourrait donc aussi trouver deux types de sites d'accueil, la cavité interfoliaire en substitution au calcium et les sites octaédriques M1,2 en remplacement du magnésium. Les précédentes synthèses ont montré que le manganèse pouvait remplacer aisément le calcium et le magnésium dans les clino-amphiboles, en est-il de même dans la clintonite ?

Les conditions de synthèse choisies ont été 600°C , 1 kbar en conditions de fugacité d'oxygène imposées par l'assemblage Nickel - Oxyde de Nickel (NNO), en autoclave à joint froid pour une durée de dix jours.

Les compositions des produits de synthèse sont exprimées ici en fonction des fractions atomiques nominales dans le composé de départ, $X_{\text{Mn}} = \text{Mn} / (\text{Ca} + \text{Mn})$.

VI-1 : Paragenèses

X_{Mn}	Paragenèses
0	Clintonite
0,1	Clintonite + (Spinelle)
0,2	Clintonite + Spinelle
0,3	Clintonite + Spinelle
0,4	Clintonite + Spinelle + (Clinochlore)
0,5	Clintonite + Spinelle + Clinochlore
0,6	Clintonite + Spinelle + Clinochlore
0,7	Clintonite + Spinelle + Clinochlore
0,8	(Clintonite) + Spinelle + Clinochlore
0,9	Spinelle + Clinochlore + Galaxite
1	Kaolinite + Clinochlore + Galaxite

Tableau VI-1 : Produits de synthèse obtenus le long du joint clintonite - clintonite à manganèse ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{O_2} = \text{NNO}$).

Le tableau VI-1 présente les paragenèses obtenues le long du joint clintonite magnésienne - clintonite à manganèse. Sans manganèse dans le système, la clintonite est la phase unique synthétisée. La présence du manganèse entraîne la cristallisation, avec la clintonite, d'un spinelle dont la composition appartient à la solution solide MgAl_2O_4 - MnAl_2O_4 . A partir de $X_{Mn} = 0,4$, du clinochlore, $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})(\text{OH})_8$, cristallise également. Enfin, vers le pôle riche en manganèse ($X_{Mn} = 0,9$ et 1), on n'observe plus de mica, mais seulement de la kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, du spinelle (la galaxite MnAl_2O_4), et du clinochlore.

VI-2 : Evolution des paramètres de maille de la clintonite en fonction de X_{Mn}

Les valeurs des paramètres de maille sont reportées dans le tableau VI-2 et leurs variations sont représentées sur la figure VI-1.

X_{Mn}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å³)
0	5,196(3)	9,000(7)	9,804(8)	100,19(6)	451,2
0,1	5,199(3)	8,995(8)	9,802(10)	100,29(4)	451,1
0,2	5,208(5)	8,999(7)	9,826(10)	100,34(2)	453,0
0,3	5,199(3)	8,979(8)	9,788(9)	100,29(3)	449,5
0,4	5,199(5)	8,962(10)	9,783(10)	100,24(5)	448,7

Tableau VI-2 : Valeurs des paramètres de maille **a**, **b** et **c**, de l'angle **β** et du volume le long du joint clintonite - clintonite à manganèse ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{O_2} = \text{NNO}$).

A partir de $X_{Mn} = 0,5$, la fraction importante de spinelle et de clinochlore ne permet plus d'effectuer des calculs des paramètres de maille fiables pour les micas. De façon générale, on peut remarquer que les variations des paramètres de maille sont faibles. Cependant, l'évolution des paramètres de maille montre un point d'inflexion à $X_{Mn} = 0,2$. Jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$, les paramètres **a**, **b** et **c** augmentent légèrement et, au-delà, ils diminuent.

Les valeurs de l'angle β , légèrement supérieures à 100° , restent constantes. Le volume reflétant ces évolutions augmente sensiblement jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$, avant de diminuer.

Discussion sur l'évolution des paramètres de maille

Le manganèse ($^{[6]}Mn^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ et $^{[8]}Mn^{2+} = 0,96 \text{ \AA}$) doit pouvoir remplacer simultanément le calcium ($^{[8]}Ca^{2+} = 1 \text{ \AA}$) plus grand que lui et le magnésium ($^{[6]}Mg^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$) plus petit. Les compositions de départ des gels, progressivement enrichies en Mn au détriment de Ca, devraient favoriser l'incorporation de Mn en site interfoliaire.

L'évolution des paramètres de maille montre une augmentation jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$, le manganèse doit principalement se placer dans les sites octaédriques. Au-delà de cette valeur, le phénomène s'inverse, les paramètres de maille diminuent. Désormais, le manganèse divalent doit, sous la contrainte imposée par les compositions de départ puisque les gels sont appauvris en calcium, majoritairement le remplacer en site interfoliaire.

Dans les micas trioctaédriques de groupe d'espace $C2/m$, les paramètres de maille vérifient en général les deux relations suivantes :

$$b / a = \blacktriangleright 3$$

et

$$(c / a) \cos \beta^* = 1 / 3$$

L'application de ces deux relations aux paramètres de maille obtenus confirme la cohérence des résultats.

D'autre part, Hazen & Wones (1972) ont montré l'influence de la composition de la couche octaédrique sur le paramètre b de la maille qui augmente avec la taille des cations octaédriques. Ces variations octaédriques se répercutent sur l'agencement des cations dans la couche tétraédrique. Défini à partir de biotites naturelles, l'angle α correspond à l'angle situé entre deux tétraèdres reliés par un oxygène pontant, calculable en fonction du paramètre b et de la distance moyenne cation-oxygène d_t dans les tétraèdres selon les relations :

$$\cos \alpha = b / 4 \sqrt{2} \ d_t \quad (\text{Donnay } et \ al., 1964)$$

et

$$d_t = 0,163 \times Al / (Al+Si) + 1,608 \quad (\text{Hazen \& Burnham, 1973})$$

où $Al / (Al+Si)$ est la fraction nominale de Al dans la couche tétraédrique.

La distance d_t dépend du rapport de la teneur en aluminium Si / Al dans la couche tétraédrique.

Ces relations mettent aussi en évidence une diminution de la rotation tétraédrique lors de la dilatation de la couche octaédrique : elles montrent donc l'adaptation dimensionnelle de la couche tétraédrique à la couche octaédrique.

Dans le cas de la clintonite, la couche tétraédrique, dont les polyèdres sont dilatés par la présence massive d'aluminium doit s'adapter à celle d'une couche octaédrique magnésio-alumineuse. Cette adaptation se traduit par une valeur de l'angle α très élevée de 23° , déterminée par affinement structural à partir d'un monocristal (Takeuchi & Sadanaga, 1966). Les valeurs de l'angle α sont données dans le tableau VI-3 pour des clintonites de synthèse, calcio-magnésio-manganifères.

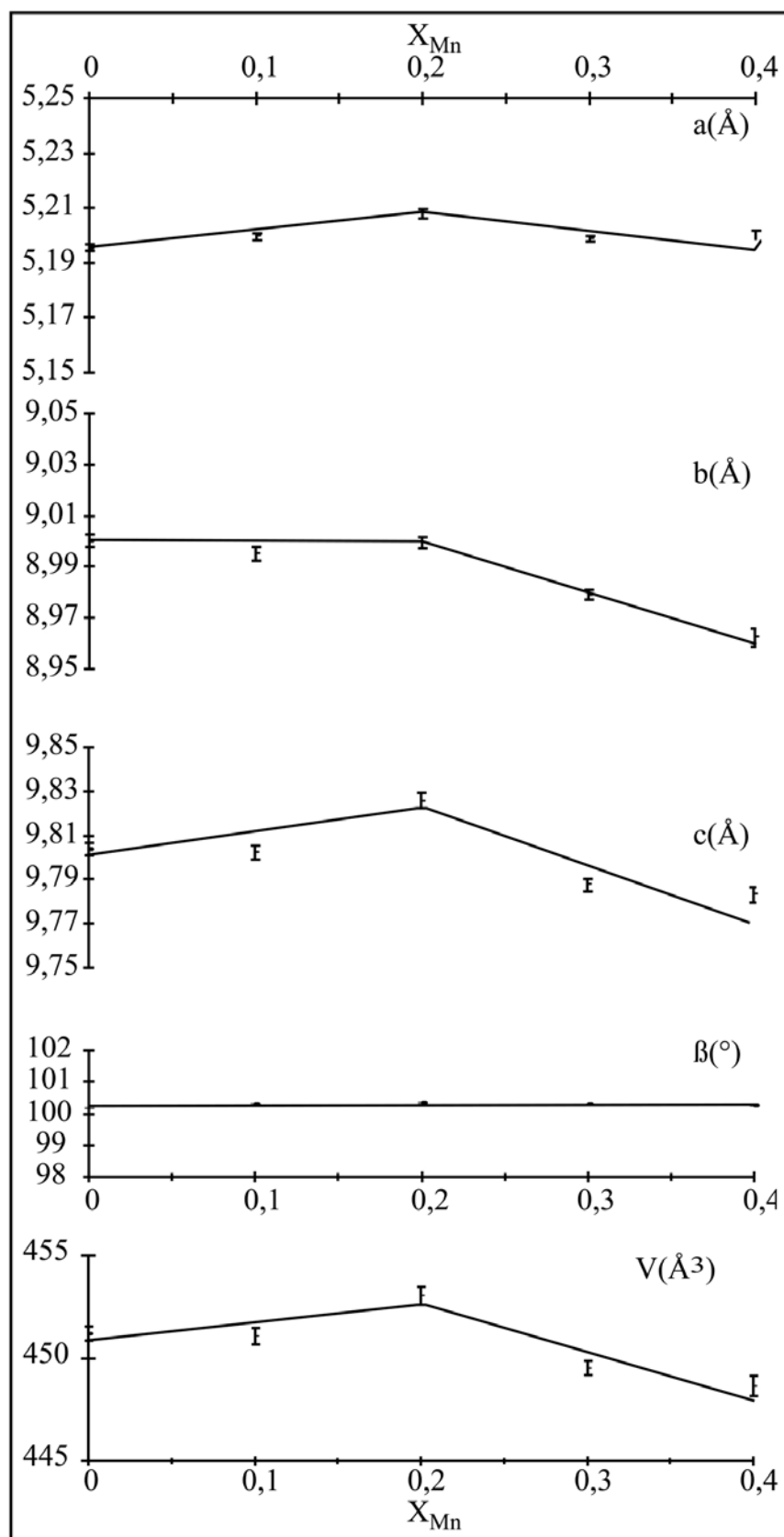


Figure VI-1 : Evolution des paramètres de maille **a**, **b** et **c**, de l'angle β et du volume le long du joint clintonite - clintonite à manganèse ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{kbar}$, $f_{O_2} = \text{NNO}$).

X_{Mn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4
α°	23,1	23,2	23,2	23,5	23,7

Tableau VI-3 : Evolution de l'angle α le long du joint clintonite – clintonite à manganèse en fonction de X_{Mn}

Jusqu'à $X_{Mn} = 0,2$, le manganèse remplace plutôt le magnésium en sites octaédriques, dilatant légèrement la couche octaédrique et les valeurs de l'angle α restent constantes. Par contre au-delà de $X_{Mn} = 0,2$, Mn remplace principalement Ca dans la cavité interfoliaire, il ne dilate plus la couche octaédrique et les valeurs de l'angle α augmentent faiblement, indiquant une fermeture supplémentaire du site interfoliaire.

VI-3 : Spectrométrie infrarouge dans le domaine de vibration des groupements hydroxyles ($3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) de la clintonite

a- Spectre de la clintonite

Le spectre infrarouge de la clintonite est mal connu. Il est assez complexe et peu commun aux autres phyllosilicates, comme en atteste la figure V - 2. Seuls, Farmer & Velde (1973) ont proposé une description de spectres de micas durs. Les spectres présentent des bandes très larges, difficilement attribuables aux environnements octaédriques similaires dans d'autres micas, comme la phlogopite. En fait, ces bandes sont dépendantes du rapport Si / Al dans la couche tétraédrique : Plus la couronne tétraédrique est riche en aluminium, plus la largeur à mi-hauteur de la bande OH correspondante est élevée. Le dipôle OH doit s'orienter vers les tétraèdres alumineux pour compenser localement le déficit de charge en créant des liaisons hydrogènes. De plus, considérant la composition globale de la couche tétraédrique (Al_3Si), les couronnes de tétraèdres ne peuvent pas avoir toutes la même composition, d'où la multiplication d'effets de deuxièmes, troisièmes... voisins, contribuant à la délocalisation du proton des groupements OH, et donc à l'élargissement observé de la bande de vibration d'élongation des groupements OH.

Après décomposition en Gaussiennes, le spectre infrarouge de la clintonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH, présente quatre bandes. Selon l'ordre des nombres d'ondes décroissants, une première bande est située à 3620 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur de 88 cm^{-1} . Elle peut être attribuée à la configuration $Mg_3 - OH$ pointant vers une couronne tétraédrique (Al_4Si_2). La bande suivante est située à 3593 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur de 135 cm^{-1} . Elle peut être attribuée à la configuration $Mg_2Al - OH$ pointant vers la même couronne tétraédrique (Al_4Si_2). La bande à 3448 cm^{-1} , de largeur à mi-hauteur 218 cm^{-1} , est attribuée à la configuration $Mg_2Al - OH$ pointant vers une couronne tétraédrique plus alumineuse (Al_5Si). Enfin, aux plus bas nombres d'ondes, la bande à 3252 cm^{-1} , de largeur à mi-hauteur 224 cm^{-1} , rend compte de la configuration $MgAl_2 - OH$ pointant vers une couronne tétraédrique (Al_5Si).

La très forte teneur en aluminium tétracoordonné de la clintonite entraîne des largeurs des bandes de vibration d'élongation des groupements hydroxyles, extrêmement importantes en infrarouge. En effet, chaque aluminium tétracoordonné provoque un déficit de charge sur les oxygènes de 0,25 u.v. (unité de valence). La charge supplémentaire de l'aluminium octaédrique permet de compenser ce déficit sur les oxygènes apicaux et la présence d'un cation divalent en site interfoliaire équilibre partiellement les oxygènes basaux. Cependant, pour stabiliser la structure, l'hydrogène doit engager des liaisons hydrogènes avec les

oxygènes des couronnes tétraédriques. Toutes ces interactions multiplient les modes de vibration du dipôle élargissant les bandes de vibration observables par infrarouge.

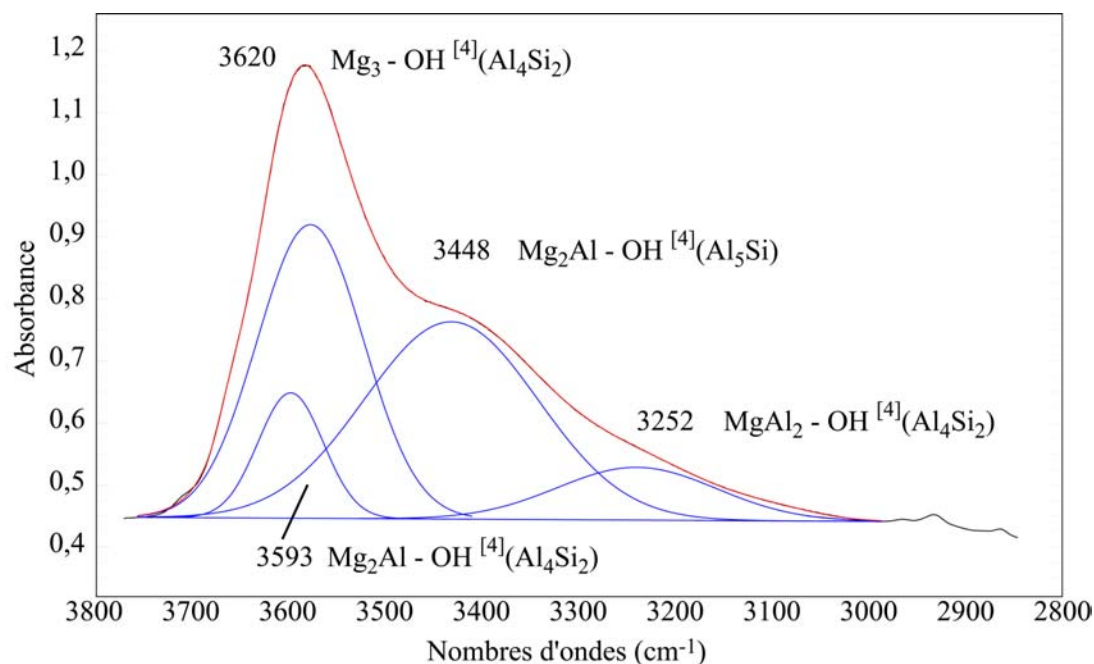


Figure VI-2 : Spectre infrarouge de la clintonite, décomposé en quatre Gaussiennes, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH (T = 600°C, P = 1kbar, f_{O_2} = NNO).

b- Evolution le long du joint clintonite – clintonite à manganèse

La figure VI-3 montre l'évolution des spectres infrarouge avec l'incorporation du manganèse le long du joint clintonite - clintonite à manganèse. Cette incorporation du manganèse doit entraîner l'apparition de nouvelles bandes dépendantes des configurations octaédriques et de la nature du cation interfoliaire (Ca^{2+} ou Mn^{2+}).

Cependant, l'influence du manganèse en position interfoliaire sur les vibrations du groupement OH est minime, le dipôle se comporte de la même façon qu'il pointe vers un calcium ou un manganèse. Seul la présence de manganèse en sites octaédriques influe sur les vibrations d'élongation des groupements OH. Les teneurs en manganèse octaédrique restent modestes car le manganèse est contraint de remplacer le calcium en site interfoliaire, il est alors difficile d'identifier les bandes exclusivement dues aux environnements octaédriques de type Mg_2Mn .

De $X_{Mn} = 0$ à 0,4, domaine où la clintonite est la seule phase hydroxylée synthétisée, aucune nouvelle bande n'apparaît. L'évolution des bandes de vibration d'élongation des groupements OH montre une diminution de l'intensité de la bande à 3620 cm^{-1} attribuée à l'environnement $[⁴](Al_4Si_2)[⁶]Mg_3 - OH$ alors que l'intensité de celle observée à 3448 cm^{-1} , due à des associations $[⁴](Al_5Si)[⁶]Mg_2Al - OH$ augmente. Le nombre de groupements OH adjacents aux environnements octaédriques de type Mg_3 diminue donc. Ces environnements doivent donc être partiellement remplacés par des environnements octaédriques de type Mg_2Mn . Inversement, le nombre de groupements OH liés à des environnements octaédriques de type Mg_2Al est croissant. Toutefois, la probabilité que la bande attribuée aux groupements OH liés à des environnements octaédriques de type Mg_2Mn soit confondue avec celles attribuée aux groupements OH liés à Mg_2Al est élevée. Dans de nombreux micas et amphiboles, la différence de nombre d'ondes entre la vibration d'élongation d'un groupement

OH adjacent à un trièdre Mg_2Al et celle d'un groupement OH adjacent à Mg_2Mn n'est que de quelques cm^{-1} , variations minimales par rapport aux largeurs à mi-hauteur observées dans le cas de la clintonite.

D'autre part, une autre interprétation est également possible pour expliquer l'augmentation de l'intensité de la bande située à 3448 cm^{-1} . L'incorporation du manganèse pourrait favoriser l'aluminium tétracoordonné et se placer vis-à-vis des couronnes de composition Al_5Si . Ceci corroborerait les évolutions des bandes de vibration observées avec le tableau VI-4.

Position	X_{Mn}	0	0,1	0,2	0,3	0,4
3620		11%	10%	8%	4%	3%
3593		32%	32%	31%	28%	24%
3448		42%	45%	48%	46%	50%
3252		14%	12%	12%	21%	22%

Tableau VI-4 : Evolution des proportions des bandes de vibration d'élongation des groupements OH, identifiées le long du joint clintonite - clintonite à manganèse ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$).

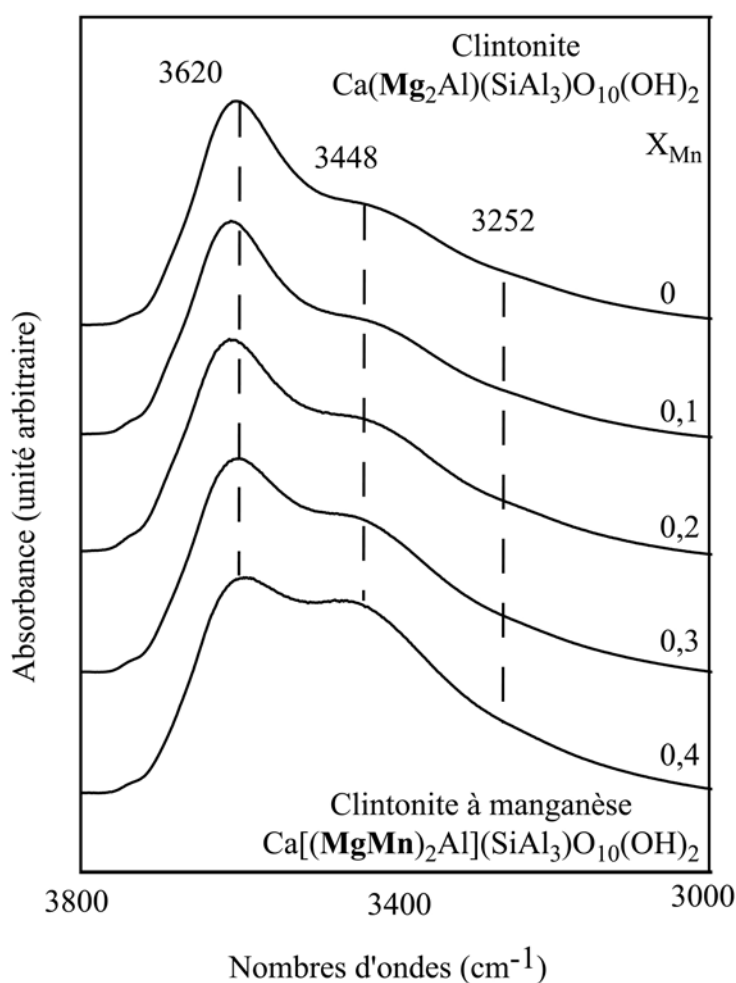


Figure VI-3 : Spectres infrarouge empilés le long du joint clintonite - clintonite à manganèse, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$).

V-4 Conclusions

Nous nous sommes intéressés à l'incorporation du manganèse dans la clintonite. Ce mica dur a été synthétisé à 600°C, 1 kbar en condition de f_{O_2} imposée par l'assemblage NNO. Peu de manganèse parvient à intégrer la structure de la clintonite, les paragenèses montrent du spinelle puis une chlorite avec le mica dur.

L'évolution des paramètres et volume de maille a montré deux tendances jusqu'à 40% de manganèse. Mn remplace le magnésium en site octaédrique mais peut aussi s'insérer dans la cavité interfoliaire à la place du calcium. Le manganèse favorise légèrement l'augmentation de l'angle de rotation tétraédrique α , ce qui reflète une dilatation maximale des tétraèdres et la nécessaire déformation de la couche tétraédrique, pour permettre son adaptation dimensionnelle à celle de la couche octaédrique sous-jacente, ce qui entraîne la fermeture du site interfoliaire.

Par spectrométrie infrarouge, la largeur à mi-hauteur des bandes de vibration d'élongation des groupements OH rend délicate l'interprétation des spectres. Les bandes dues aux contributions du manganèse semblent être dissimulées sous les massifs observés pour le pôle de la clintonite.

Chapitre VII

Le manganèse trivalent dans les clino-amphiboles et les micas

Les chapitres II et IV ont démontré la présence de manganèse trivalent dans la richtérite et la phlogopite lorsque celles-ci incorporent le manganèse avec des teneurs supérieures à 20%, en sites M1,2,3, pour les amphiboles et M1,2 pour les micas. Dans la Nature, plusieurs amphiboles dont les structures comportent du manganèse trivalent ont déjà été décrites. Il s'agit de la ungarettiite $\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$ (Hawthorne *et al.*, 1995), de la kornite $(\text{K},\text{Na})\text{Na}_2(\text{Mg}_2 \text{Mn}_2^{3+} \text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (Armbruster *et al.*, 1993) et de la kozulite $\text{NaNa}_2[\text{Mn}_4^{2+} (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})]\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (Nambu *et al.*, 1969). Un mica dont la structure comporte du manganèse trivalent a également déjà été décrit, la norrishite $\text{K}(\text{Li} \text{Mn}_2^{3+})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{O}_2$ (Eggleton & Ashley, 1989). Les gels correspondant à chacune de ces compositions ont été préparés en vue de leur synthèse. Seul le pôle sodique de la kornite a été préparé pour harmoniser les résultats avec ceux des autres compositions.

VII-1 La kornite

La kornite est l'équivalent manganifère de la leakeite $\text{NaNa}_2(\text{Mg}_2 \text{Fe}_2^{3+} \text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (Hawthorne *et al.*, 1992). Elle a été décrite à partir d'un échantillon naturel provenant de Wessels Mine, Kalahari en Afrique du sud. $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$ et $^{[6]}\text{Mn}^{3+}$ ont le même rayon ionique, 0,645 Å et le manganèse trivalent, comme le fer trivalent, permettent de stabiliser la structure de l'amphibole. L'échantillon naturel de kornite contient les deux cations en sites octaédriques. Cependant, Mn^{3+} est fortement stabilisé en sites octaédriques distordus, par l'effet Jahn-Teller qui est inopérant dans le cas du fer, quel que soit son état de valence. Il est donc intéressant de savoir si le pôle kornite idéale, sans fer, et donc exclusivement manganifère, est stable.

Plusieurs essais de synthèse ont été effectués en autoclave à chauffage interne sous différentes conditions de température, pression et fugacité d'oxygène. Les essais et les produits obtenus sont récapitulés dans le tableau VII-1.

Température (°C)	Pression (kbar)	fO ₂	Produits synthétisés
700	1	HM	Bixbyite + Li ₂ SiO ₃
600	3,5	NNO	Amphibole + Spinelle
600	3	NNO-2	Produits amorphes
600	3,2	NNO-3,5	Pyrochroïte + Rhodonite + Tephroïte + périclase
500	4	NNO+1	Amphibole + Spinelle
500	3	NNO+1	Amphibole + Spinelle
400	3	NNO+1	Produits amorphes

Tableau VII-1 : Conditions de synthèse et paragenèses obtenues à partir du gel de kornite.

Le spinelle synthétisé avec la kornite est un spinelle de lithium à manganèse de formule LiMn₂O₄. L'amphibole est stable entre 500 et 600°C pour des pressions de 3 à 4 kbar et une fugacité d'oxygène entre NNO et NNO+1.

Sur le produit synthétisé à 600°C et à 3,5 kbars, en condition NNO, comportant l'amphibole la mieux cristallisée, en association avec du spinelle, nous avons effectué un enregistrement DRX pour un affinement selon la méthode de Rietveld. Le profil de l'affinement obtenu est présenté sur la figure VII-1.

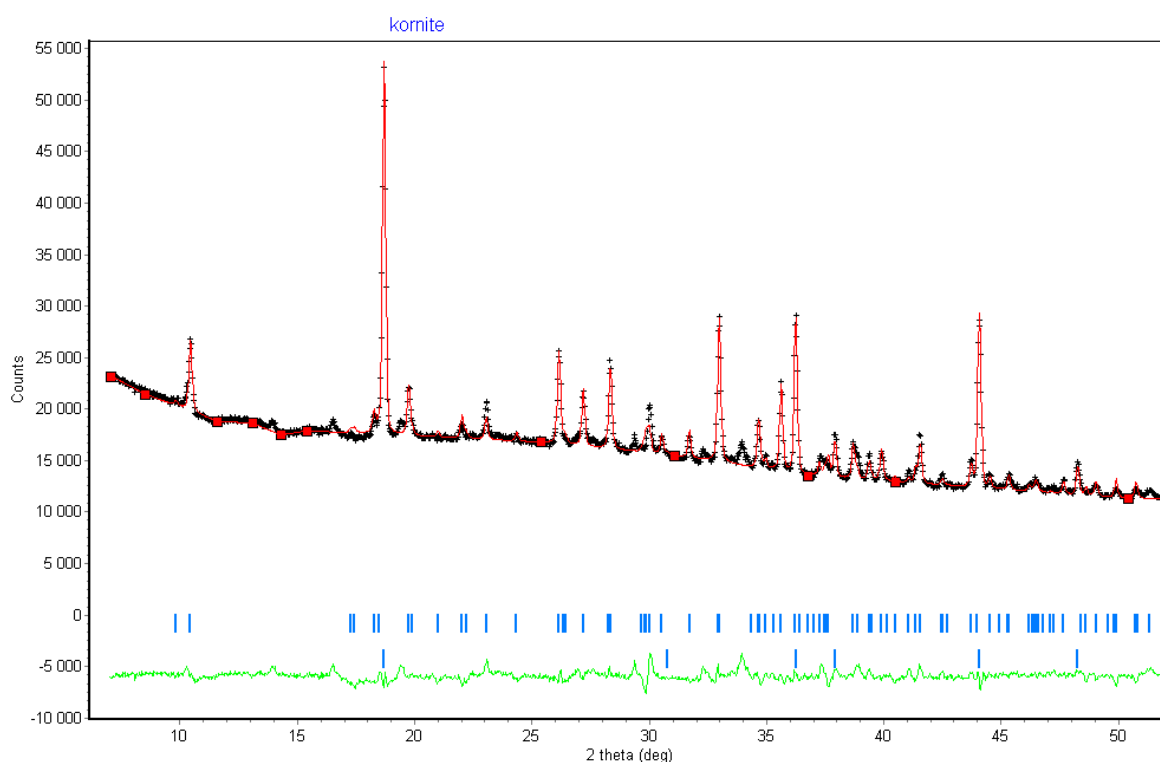
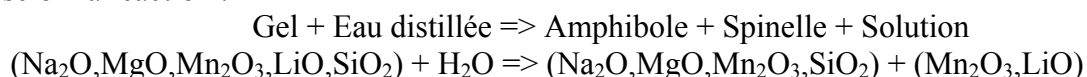


Figure VII-1 : Profil de l'affinement du diagramme de poudre de diffraction X sur le produit de synthèse obtenu à partir du gel de kornite (T = 600°C, P = 3,5 kbar, fO₂ = NNO).

Les résultats de l'affinement montrent la présence de 77% d'amphibole et de 23% de spinelle selon la réaction :



Comme tout le lithium se concentre dans le spinelle, notre amphibole ne correspond pas à une kornite mais plutôt à une eckermannite à manganèse ou une magnesio-arfvedsonite à manganèse. Les compositions se rapprochent alors de celles de la richtérite présentée au Chapitre II et le comportement du manganèse trivalent n'apporte pas d'éléments nouveaux à cette étude. La présence importante de spinelle limitant la fiabilité de résultats, nous n'avons pas procédé à un affinement de la structure par la méthode de Rietveld.

VII-2 La kozulite

Le pôle kozulite idéale, $\text{NaNa}_2[\text{Mn}_4^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})]\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, décrit par Nambu *et al.* (1969) ne contient pas de Mn^{3+} . Cependant, d'après le comportement du manganèse observé dans la richtérite, la teneur importante en manganèse dans la kozulite, laisse présager la présence possible de Mn^{3+} . Il est donc utile de connaître la composition et la structure de l'amphibole obtenue à partir de la composition de ce pôle théorique.

Deux gels ont été préparés en vue de la synthèse de la kozulite, l'un correspondant à la composition alumineuse et l'autre à la composition ferrique. Seuls des essais sur la composition ferreuse de la kozulite ont été réalisés. Les conditions et les produits de synthèses sont récapitulés dans le tableau VII-2.

Température (°C)	Pression (kbar)	fO ₂	Produits synthétisés
880	1	NNO+1	Quartz + Téphroïte
750	4	NNO	Quartz + Braunite + (Rhodonite)
700	5,5	NNO+3	Quartz + Braunite + Rhodonite + Acmite + Vernadite
600	3	NNO+1	Quartz + Braunite + Rhodonite + Vernadite
600	1	NNO	Quartz + Braunite + Aegirine
500	4	NNO+1	Quartz + Braunite + Rhodonite + Acmite + Téphroïte
450	2,5	NNO+1	Quartz + (Braunite) + Aegirine
400	3	NNO+1	Quartz + Braunite + Téphroïte + Aegirine

Tableau VII-2 : Conditions de synthèse et produits obtenus à partir du gel de la kozulite ferrique.

Malgré tous les essais réalisés en variant les conditions de température, pression et fugacité d'oxygène la plus élevée possible, il n'a pas été possible de synthétiser la Fe-kozulite. Les différentes expériences ont produit des pyroxènes, des feldspaths, du quartz et d'autres silicates divers, plus ou moins bien cristallisés.

VII-3 La ungarettiite

Dans le système Na_2O , Mn_3O_4 , SiO_2 , H_2O , différentes conditions P-T ont été expérimentées dans le but de synthétiser la ungarettiite $[\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2]$, l'amphibole la plus riche en manganèse décrite (Hawthorne *et al.*, 1995). Les produits et les conditions de synthèses imposées sont présentés dans le tableau VII-3, on y remarque dans la paragenèse la présence de phases variées comme la braunite ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$), la rhodonite

((Mn,Mg,Ca)SiO₃) et la pyroxmangite (MnSiO₃). L'amphibole a été observée comme phase unique pour les conditions 450°C, 2,5 kbars, NNO+1. La synthèse de cette amphibole a été réalisée en utilisant la méthode de l'undercooling, afin de favoriser la croissance de grands cristaux. Cette méthode a consisté à imposer durant la première nuit une température de 950°C permettant la fusion complète du gel de départ, sous une pression de 2,5 kbars. Ensuite, la température a été ramenée aux conditions désirées pour la synthèse (450°C) en trois minutes, à pression constante. Les expériences menées à 400°C et à 500°C, sans l'emploi de l'undercooling, ont produit du quartz (SiO₂), de la pyrolusite (MnO₂) et un oxyde sodi-manganifère NaMnO₂, sans aucune amphibole. Le champ de stabilité de la ungarettiite apparaît donc très restreint en température.

P (kbar)	T (°C)	Conditions opératoires	Paragenèses
4	800		Rhodonite, pyroxmangite
1	700		Quartz et braunite
3,2	600		Quartz, pyrolusite et braunite
4	500		Quartz, pyrolusite, NaMnO ₂
2,5	450	avec undercooling	Amphibole, matériaux amorphes
3	400		Quartz, pyrolusite, NaMnO ₂

Tableau VII-3 : Conditions de synthèse et paragenèses obtenues à partir du gel de ungarettiite.

a- Analyses à la Microsonde Electronique

La dimension suffisante des grains a permis d'effectuer des analyses à la microsonde électronique. Le tableau VII-4 présente une moyenne de 15 analyses, cohérentes avec la stœchiométrie attendue pour une amphibole. L'estimation de la teneur en Mn³⁺ à partir des analyses par microsonde électronique a été effectuée selon le modèle de Schumacher (1997) établi pour le cas du Fe³⁺ dans les amphiboles.

Composition chimique			
SiO ₂	48,92		
Mn ₂ O ₃	37,59		
Na ₂ O	10,06		
Total	96,57		
Formule structurale de la ungarettiite synthétique, calculée sur la base de 24 atomes d'oxygène			
	Avec le minimum de Mn ³⁺	Avec le maximum de Mn ³⁺	Moyenne de Mn ³⁺
Si	8	8	8
Mn ²⁺	2,35	1,58	1,96
Mn ³⁺	2,73	3,5	3,11
Na	3,11	3,10	3,10
Total	16,19	16,18	16,17

Tableau VII-4 : Analyses à la microsonde électronique de la ungarettiite synthétique (T = 450°C, P = 2,5 kbar, f_{O2} = NNO+1).

b- Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les cristaux de ungarettiite synthétisés à 450°C et 2,5 kbars sont des prismes allongés selon *c* ayant jusqu'à 150 µm de long et 30 µm en diamètre. Les cristaux sont homogènes et associés à de nombreux petits cristaux de même composition (Figure VII-2).

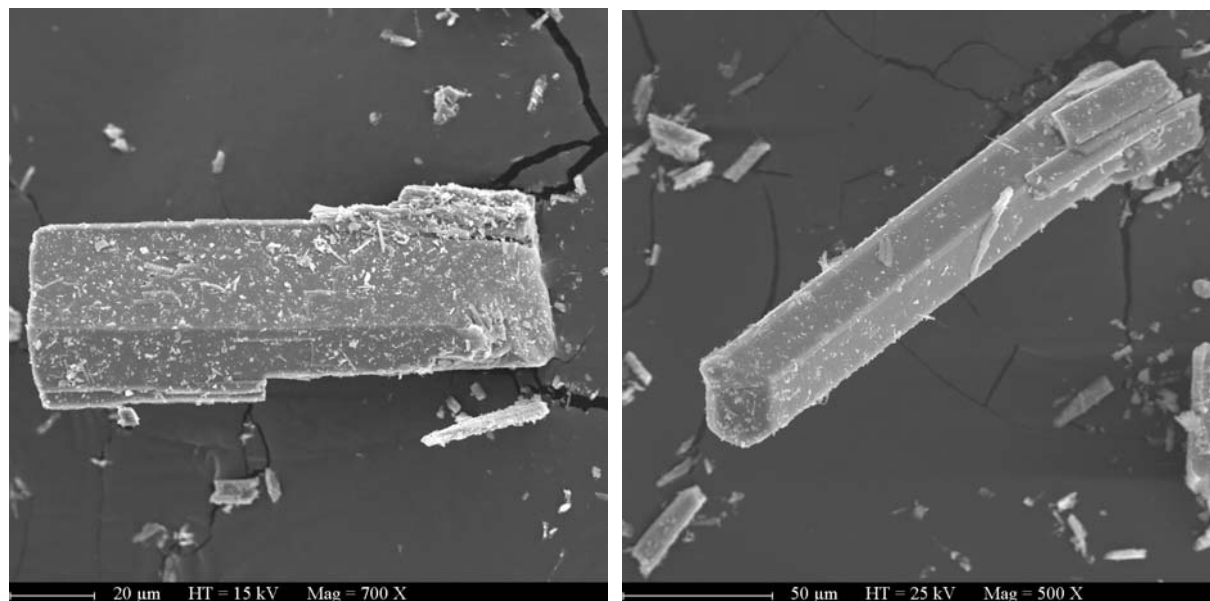


Figure VII-2 : Images MEB d'une ungarettiite synthétique (T = 450°C, P = 2,5 kbar, f_{O_2} = NNO+1).

c- Analyses par ESCA

Dans le but de caractériser la présence des deux états de valences du manganèse (Mn^{2+} et Mn^{3+}) dans la ungarettiite, on a procédé à des analyses ESCA. Le spectre de la ungarettiite de la figure VII-3 a été comparé aux composés de références MnO et Mn_2O_3 pour Mn^{2+} et Mn^{3+} respectivement (Tableau VII-5 et Figure VII-4).

Echantillons	E_C (C1s) (eV)	E_C Mn 2p _{3/2} (eV)	E_L 2p _{3/2} (eV)
MnO	963	606	641,6
Mn_2O_3	963,3	607,5	640,4
Ungarettiite	962	605	641,6

Tableau VII-5 : Positions des pics Mn 2p_{3/2}

La largeur à mi-hauteur des pics rend l'exploitation des résultats très difficile. Pour les deux composés de référence, les positions sont bien définies. Par contre, pour la ungarettiite, la concentration de Mn dans l'amphibole est inférieure à celle des composés de référence, les pics sont mal définis et leur position est aléatoire. D'autre part, la probable coexistence des deux états de valence élargit les pics.

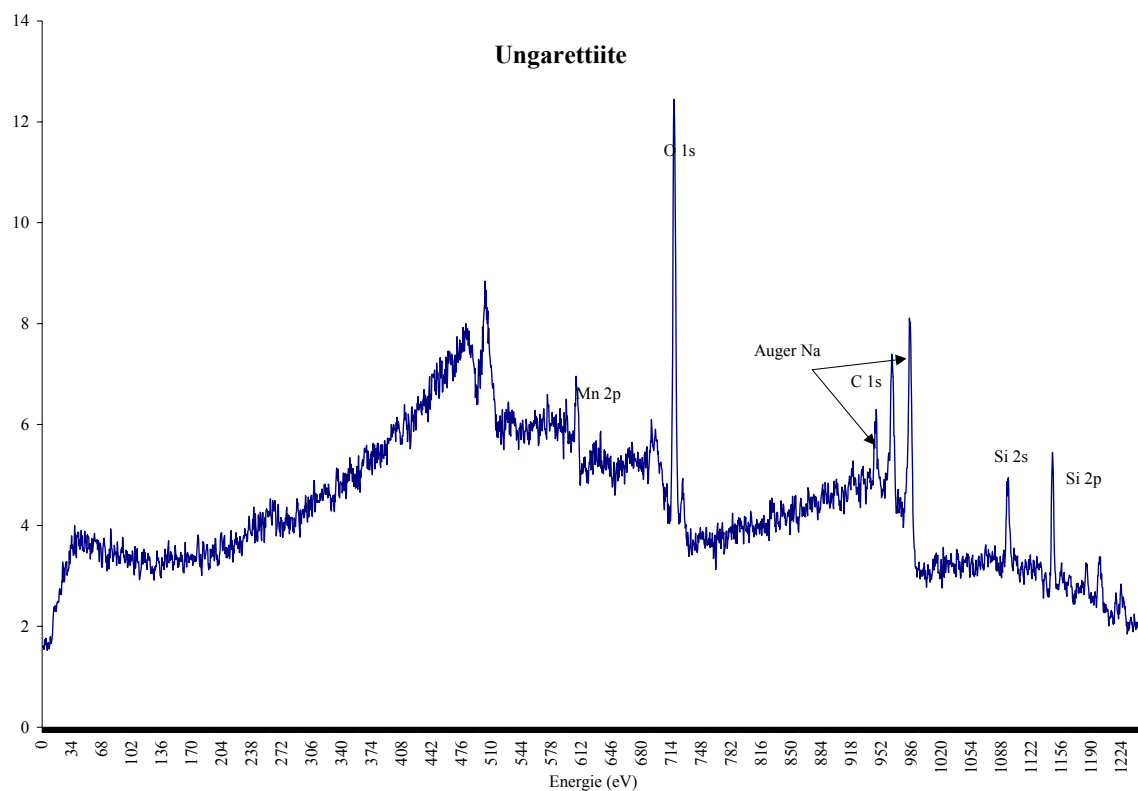


Figure VII-3 : Spectre ESCA de la ungarettiite (T = 450°C, P = 2,5 kbar, $f_{O_2} = NNO+1$).

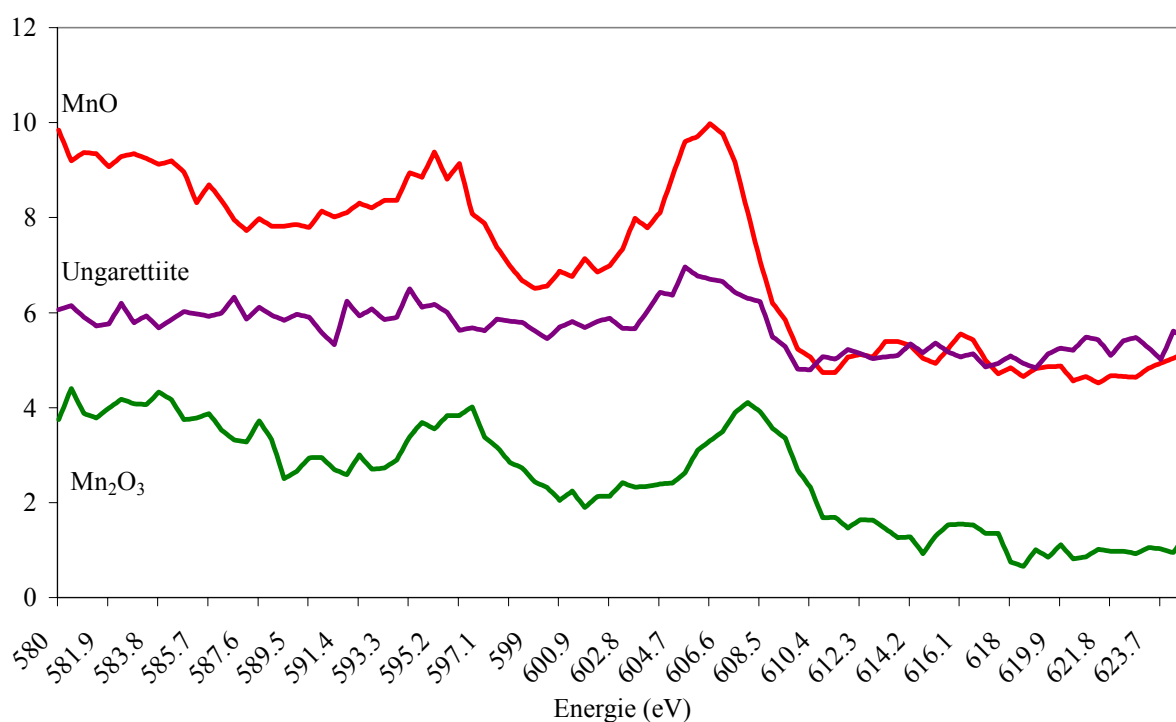


Figure VII-4 : Zoom du spectre ESCA de la ungarettiite comparé aux composés de référence.

d- Spectroscopie infrarouge

Deux zones du spectre donnent des informations sur la ungarettiite : la zone des vibrations d'élongation des OH ($3800-3600\text{ cm}^{-1}$) et celle des vibrations Si-O et du réseau silicaté de $1300\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$ (Figure VII-5).

Dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH, le spectre infrarouge ne présente aucun signal de vibration des OH. La concentration de l'échantillon dans la pastille KBr a été augmentée à 20% en poids par rapport aux 5% habituel et, comme attendu, aucun signal n'a été encore obtenu. Ceci confirme l'absence totale de groupement hydroxyles dans la structure. La ungarettiite synthétique est bien une amphibole sans proton où les sites O3 sont exclusivement occupés par l'anion O^{2-} .

La zone $1300-400\text{ cm}^{-1}$ sera discuté dans le chapitre suivant, comparé aux autres spectres d'amphiboles.

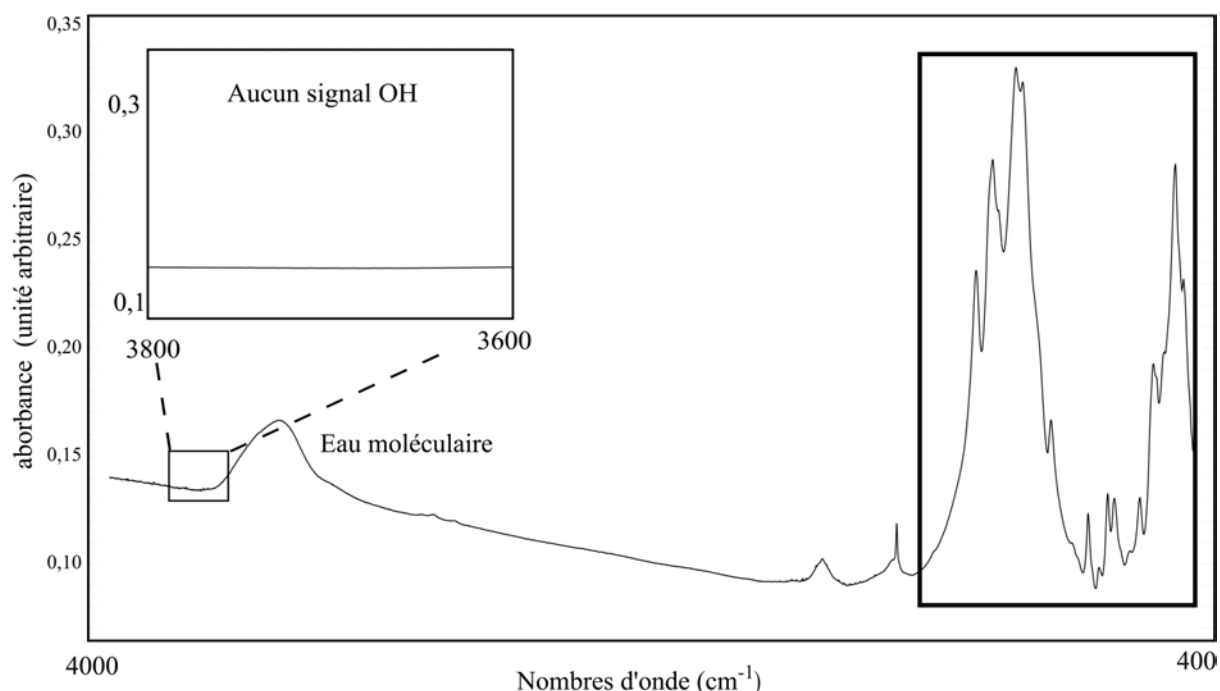


Figure VII-5 : Spectre infrarouge de la ungarettiite ($T = 450^\circ\text{C}$, $P = 2,5\text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}+1$).

e- Affinement de la structure

Techniques utilisées

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer et affiner au mieux la structure de la ungarettiite synthétique. Un diagramme a été enregistré sur poudre, à l'I.M.N. de Nantes pour effectuer ensuite un affinement par la méthode de Rietveld. Un autre enregistrement a été réalisé par R. Oberti et F. Camara au laboratoire CNR-CSCC de Pavie (Italie) à partir d'un monocristal de dimensions $150 \times 20 \times 10\text{ }\mu\text{m}$. Dans les deux cas, la structure a été affinée dans le groupe C2/m, comme indiqué par Hawthorne *et al.* (1995). La présence de matériaux n'ayant pas réagi altère légèrement la qualité du diagramme de poudre obtenu par DRX présenté sur la figure VII-6. Les résultats de l'affinement de la structure sont résumés dans les tableaux VII-6 à VII-9, avec respectivement, les paramètres de maille, les diffractogrammes de poudre mesurés et calculés, les positions atomiques, les distances interatomiques et les longueurs de liaison. Le facteur de confiance R_{wp} de l'affinement Rietveld a convergé à 2%.

Résultats des affinements

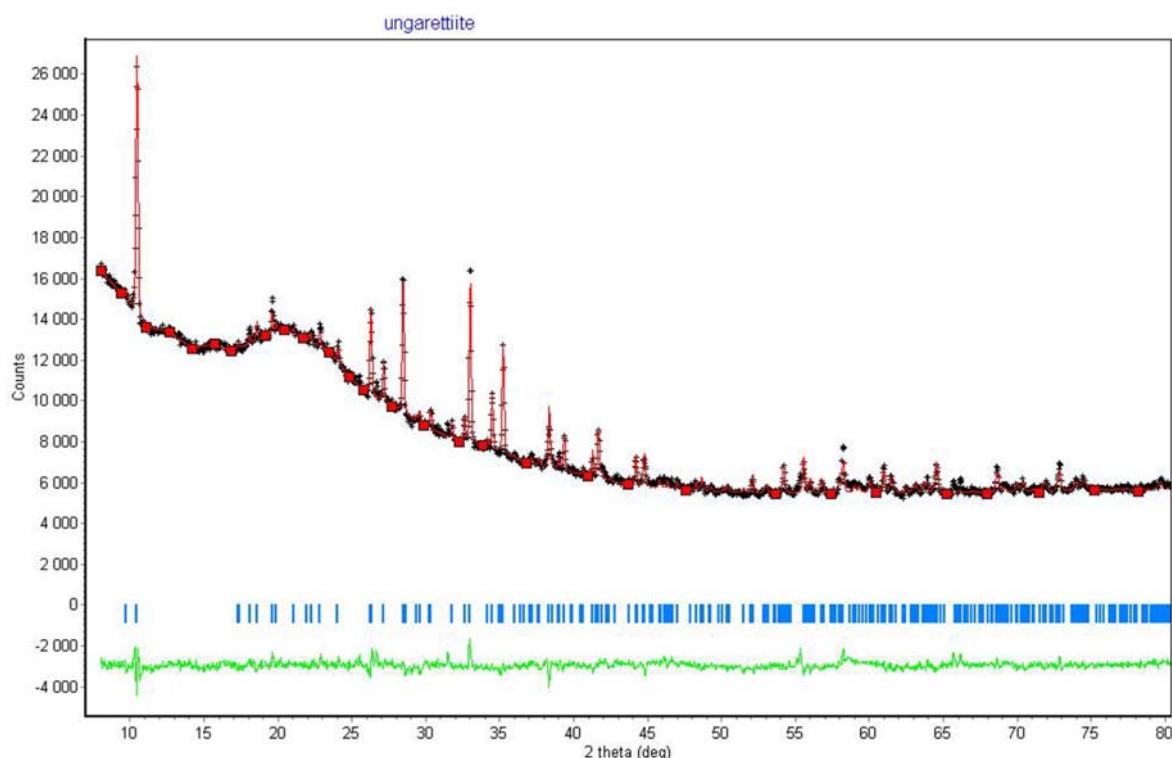


Figure VII-6 : Profil de l'affinement Rietveld du diagramme de poudre obtenu à partir de la ungarettiite de synthèse ($T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 2,5 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}+1$).

	Monocristal de ungarettiite	Affinement Rietveld de la ungarettiite
a (Å)	9,874	9,874(4)
b (Å)	18,087	18,094(8)
c (Å)	5,298	5,300(2)
β (°)	104,83	104,91(4)
V (Å ³)	914,66	915,01
D_{calc} (g/cm ³)		3,42
R _p (%)		1,59
R _{wp} (%)		2,14
R _{exp} (%)		1,16

Tableau VII-6 : Paramètres et volume de maille de la ungarettiite synthétique après affinement de la structure sur monocristal et par la méthode de Rietveld

En accord avec les données obtenues par les analyses par microsonde électronique, le résultat de l'affinement de la structure de la ungarettiite à partir du monocristal montre que le manganèse remplit l'ensemble des sites octaédriques M1,2,3 du pôle de la ungarettiite de synthèse. Les analyses des distances moyennes des liaisons M-O de chacun des sites octaédriques indiquent la présence de Mn sous les deux états de valence dont les rayons ioniques sont $^{[6]}\text{Mn}^{2+}$ ($r = 0,83 \text{ Å}$) et $^{[6]}\text{Mn}^{3+}$ ($r = 0,645 \text{ Å}$). D'après Hawthorne *et al.*, (1995), les occupations de sites octaédriques du pôle de la ungarettiite supposent Mn^{3+} en sites M1 et M3 et Mn^{2+} en site M2. Ceci entraîne un maximum de 9 charges adjacentes au site O3 et explique sa déprotonation. Théoriquement, chaque Mn^{3+} apporte $\frac{1}{2}$ unité de valence au site O3, il manque cependant toujours $\frac{1}{2}$ charge pour compenser cet oxygène. On peut remarquer

que les distances M1-O3 et M3-O3 sont les plus courtes, ainsi, les unités de valence apportées par les cations octaédriques (Mn^{3+}) permettent la stabilité de l'anion divalent O^{2-} en site O3. La obertiite est une autre amphibole non-protonée, $\text{NaNa}_2(\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{4+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$, (Hawthorne *et al.*, 2000) avec le même mécanisme de surcharges octaédriques expliquant l'absence de protons sur le site O3, avec des arrangements locaux de types Ti^{4+}Mg ou $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$. Dans ces cas, le site O3 reste occupé par O^{2-} et n'admet pas d'autres anions (comme, par exemple, F^- ou Cl^-).

Dans le site M2, la distance moyenne M2-O est de l'ordre de 2,19 Å. Cette distance indique un rayon ionique moyen du cation occupant le site octaédrique (0,845 Å) dans une amphibole hydroxylée (Hawthorne, 1983). Nous pouvons en conclure que dans le cas de la ungarettiite, les sites M2 sont occupés par Mn^{2+} . Cependant, les trois distances M2-O sont irrégulières (2,31, 2,21 et 2,04 Å), les octaèdres M2 sont donc très déformés. La position intermédiaire de ces sites peut expliquer cette distorsion, classique dans les amphiboles. Ils lient les pseudo-octaèdres M4, sous compensés par le sodium, avec les octaèdres M1, sursaturés par Mn^{3+} .

Dans les sites M1 et M3, les distances moyennes M-O observées sont courtes (2,03 et 2,02 Å respectivement). D'après Hawthorne (1983), pour de telles distances, le rayon ionique moyen du cation occupant les sites octaédriques pour une hydroxy-amphibole varie de 0,65 à 0,66 Å. Ces valeurs sont compatibles avec le rayon ionique de Mn^{3+} . D'autre part, le rayon ionique de $^{61}\text{Mn}^{3+}$ HS augmente lorsque le site est affecté par une distorsion (Shannon *et al.*, 1975). Le site M1 est étiré avec deux longues liaisons (2,19 Å) en configuration « trans » et quatre autres plus courtes (1,95 et 1,94 Å), Le site M3 est compressé avec quatre liaisons longues (2,06 Å) vers les oxygènes équatoriaux O1 et deux plus courtes (1,93 Å) vers l'oxygène apical O3. Ces deux modes de distorsion sont caractéristiques de l'effet Jahn-Teller et augmentent l'énergie de stabilisation de Mn^{3+} en sites octaédriques. Le contrôle de l'arrangement général des anions des octaèdres est dépendant de l'effet Jahn-Teller associé à Mn^{3+} , stable dans des octaèdres déformés. Cependant, il n'est pas possible de prévoir le mode de distorsion, la compression comme l'élongation étant possibles (Burns, 1993). Contrairement à la localisation des cations trivalents dans la plupart des amphiboles, où il se place en site M2 (Raudsepp *et al.*, 1987 et Oberti *et al.*, 1999), les sites M1 et M3 sont bien les sites d'accueils du manganèse trivalent dans la ungarettiite.

La position du sodium dans le site A de la ungarettiite a été affinée selon les deux possibilités (Am et A2), selon le modèle préconisé par Hawthorne (1995). Dans ce travail, la ungarettiite synthétique a été affinée avec ces deux positions pour Na en site A et une possibilité pour la position centrale A2/m. En effet, pour compenser les défaut locaux de charge, ^{23}Na doit se délocaliser, par rapport à sa position initiale A2/m, vers les deux positions A2 et Am dans le site A. Ceci est commun à la plupart des clino-amphiboles sodiques. Lorsque Na se place en position A2, il partage une partie de sa charge avec les oxygènes O5 et O7 pour compenser la charge unique apportée par le sodium occupant le site M4. Lorsque Na se place en position Am, sa charge se partage en majorité avec les oxygènes de la couronne tétraédrique.

	x	y	z	Taux d'occupation	B (facteur d'agitation thermique)
O1	0,134(2)	0,081(1)	0,216(6)	1	0,54
O2	0,096(3)	0,162(1)	0,727(5)	1	0,54
O3	0,100(3)	0	0,723(7)	0,5	0,54
O4	0,339(3)	0,237(1)	0,786(7)	1	0,54
O5	0,345(3)	0,119(1)	0,051(5)	1	0,54
O6	0,322(2)	0,115(1)	0,552(5)	1	0,54
O7	0,338(4)	0	0,305(8)	0,5	0,54
T1	0,289(1)	0,086(1)	0,277(3)	1	0,63
T2	0,279(2)	0,167(1)	0,780(4)	1	0,63
M1	0	0,079(1)	1/2	0,5	0,97
M2	0	0,184(1)	0	0,5	0,97
M3	0	0	0	0,25	0,97
M4	0	0,275(2)	1/2	0,5	3
Am	0,071	1/2	0,155	0,085	3
A2	0	0,466(3)	0	0,165	3

Tableau VII-7a : Positions atomiques dans la ungarettiite synthétique après affinement Rietveld sur poudre.

	x	y	z	Taux d'occupation	B (facteur d'agitation thermique)
O1	0,122	0,083	0,207	1	0,51
O2	0,116	0,158	0,706	1	0,48
O3	0,091	0	0,719	0,5	0,48
O4	0,348	0,247	0,788	1	0,86
O5	0,351	0,126	0,067	1	0,71
O6	0,350	0,118	0,571	1	0,74
O7	0,353	0	0,290	0,5	0,67
T1	0,290	0,083	0,284	1	0,51
T2	0,287	0,167	0,784	1	0,48
M1	0	0,081	1/2	0,5	0,37
M2	0	0,184	0	0,5	0,53
M3	0	0	0	0,25	0,36
M4	0	0,273	1/2	0,5	1,75
A2/m	0	1/2	0	0,226	1,08
Am	0,378	1/2	0,092	0,328	2,85
A2	0	0,477	0	0,085	1,41

Tableau VII-7b : Positions atomiques de la ungarettiite synthétique après affinement à partir d'un monocristal

Distances (Å)	Ungarettiite synthétique		Ungarettiite naturelle
	Affinement Rietveld	Affinement sur monocristal	
T1-O1	1,604	1,605(5)	1,610
T1-O5	1,598	1,619(6)	1,615
T1-O6	1,556	1,610(6)	1,616
T1-O7	1,612	1,630(3)	1,631
<T1-O>	1,593	1,616	1,618
T2-O2	1,667	1,641(5)	1,630
T2-O4	1,555	1,572(6)	1,573
T2-O5	1,663	1,650(6)	1,658
T2-O6	1,639	1,666(5)	1,664
<T2-O>	1,631	1,632	1,631
M1-O1 x 2	2,177	2,195(5)	2,191
M1-O2 x 2	1,949	1,950(5)	1,966
M1-O3 x 2	1,960	1,941(5)	1,941
<M1-O>	2,021	2,029	2,035
M2-O1 x 2	2,322	2,306(5)	2,283
M2-O2 x 2	2,183	2,209(5)	2,201
M2-O4 x 2	2,022	2,044(5)	2,047
<M2-O>	2,176	2,186	2,177
M3-O1 x 4	2,063	2,055(5)	2,048
M3-O3 x 2	1,907	1,928(7)	1,933
<M3-O>	2,011	2,013	2,009
M4-O2 x2	2,535	2,482(7)	2,469
M4-O4 x 2	2,483	2,426(6)	2,438
M4-O5 x 2	2,989	3,012(6)	2,984
M4-O6 x 2	2,573	2,554(7)	2,557
<M4-O>	2,634	2,619	2,612
A-O5		2,777(5)	
A-O6		3,195(6)	
A-O7		2,368(8)	
Am-O5	2,308	2,906(5) 2,746(5)	2,921 2,745
Am-O6	2,906	2,824(6)	2,853
Am-O7	2,576	2,325(8) 3,173(8) 2,525(8)	2,408 3,219 2,511
A2-O5	2,640	3,118(5) 2,455(5)	2,627
A2-O6	2,607	3,481(6) 2,938(5)	3,044
A2-O7	2,759	2,403(8)	2,420

Tableau VII-8 : Distances interatomiques (Å) pour la ungarettiite synthétique après affinement par la méthode de Rietveld sur poudre et sur monocristal (ce travail) et comparaison avec la ungarettiite naturelle (d'après Hawthorne *et al.*, 1995)

	M1	M2	M3	M4	A2	Am	T1	T2	Somme
O1	2,18 0,324 ^{x2}	2,32 0,228 ^{x2}	2,06 0,440 ^{x4}				1,60 0,979		1,97
O2	1,95 0,607 ^{x2}	2,18 0,325 ^{x2}		2,54 0,153 ^{x2}				1,67 0,928	2,01
O3	1,96 0,591 ^{x2}		1,91 0,638 ^{x2}						1,82
O4		2,02 0,462 ^{x2}		2,44 0,188 ^{x2}				1,56 1,169	1,82
O5				2,99 0,036 ^{x2}	2,31 0,148 ^{x4}	2,64 0,089 ^{x4}	1,60 0,991	1,66 0,936	2,09
O6		^{x2}		2,57 0,142 ^{x2}	2,91 0,035 ^{x4}	2,61 0,095 ^{x4}	1,56 1,072	1,64 0,984	2,25
O7					2,58 0,087 ^{x2}	2,89 0,043 2,78 0,064 2,61 0,096	1,61 0,965		2,06
<Liaison> Somme	2,03 3,04	2,18 2,03	2,01 3,04	2,63 1,04	2,60 0,58	2,67 0,34	1,59 4,01	1,63 4,02	

Tableau VII-9a : **longueurs de liaison (Å)** et *valences de liaison (en unité de valence ; u.v.)* de la ungarettiite synthétique, calculées à partir des données Rietveld sur poudre, d'après le modèle de Donnay & Allmann (1970).

	M1	M2	M3	M4	A	A2	Am	T1	T2	Somme
O1	2,19 0,310 ^{x2}	2,31 0,244 ^{x2}	2,06 0,453 ^{x4}					1,61 1,019		2,03
O2	1,95 0,607 ^{x2}	2,21 0,316 ^{x2}		2,48 0,166 ^{x2}					1,64 0,980	2,07
O3	1,94 0,623 ^{x2}		1,93 0,623 ^{x2}							1,87
O4		2,04 0,463 ^{x2}		2,43 0,184 ^{x2}					1,57 1,130	1,78
O5				3,01 0,029 ^{x2}	2,78 0,113 ^{x2}	3,12 0,003 2,45 0,512	2,91 0,045 2,75 0,079	1,62 1,000	1,65 0,960	2,24
O6				2,55 0,144 ^{x2}	3,19 0,000 ^{x2}	3,48 0,000 2,94 0,063	2,82 0,065 ^{x2}	1,61 1,019	1,67 0,920	2,13
O7					2,37 0,610	2,40 0,680 2,33 0,245	2,52 0,142 3,17 0,000	1,63 0,980		2,10
<Liaison> Somme	2,03 3,08	2,19 2,05	2,02 3,06	2,62 1,05	2,86 0,28	2,88 0,50	2,79 0,13	1,62 4,02	1,63 3,99	

Tableau VII-9b : **longueurs de liaison (Å)** et *valences de liaison (en unité de valence ; u.v.)* de la ungarettiite synthétique, calculées à partir d'un monocristal, d'après le modèle de Donnay & Allmann (1970).

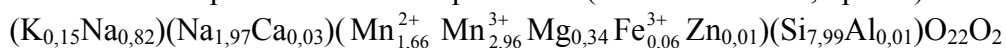
f- Comparaison des affinements sur poudre et sur monocristal, de la structure de la ungarettiite synthétique, avec la ungarettiite naturelle.

La fiabilité des résultats obtenus à partir du monocristal permet une bonne évaluation de la qualité de l'affinement effectué par la méthode de Rietveld sur poudre.

Après affinement, les résultats obtenus par diffraction sur poudre et sur monocristal sont très proches. Les paramètres de maille mesurés sont quasiment les mêmes. Les distances interatomiques sont également très proches, comme le montre le tableau VII-7. Les affinements des distances M-O concernant les octaèdres M1,2,3 ont convergé vers les mêmes valeurs. La disparité majeure concerne les distances T-O du tétraèdre T1 et particulièrement les longueurs des liaisons T1-O5 et T1-O6. Les longueurs de liaison dans le tétraèdre T1 sont beaucoup plus homogènes dans l'affinement sur monocristal que celles déduites de l'affinement Rietveld. Les résultats sur le tétraèdre T2 sont très proches. Enfin, les affinements des distances de l'octaèdre M4 ne convergent pas exactement vers les mêmes résultats mais ceux-ci restent proches.

Comparés aux résultats obtenus par affinement de la structure de la ungarettiite synthétique à partir d'un monocristal, les résultats de l'affinement obtenu par la méthode de Rietveld sont tout à fait satisfaisants.

La composition de la ungarettiite naturelle de Hoskins mine, Grenfell, New South Wales en Australie est proche de celle du pôle idéal (Hawthorne *et al.*, op. cit.) :



Les principales divergences avec le pôle sont les présences du potassium en site A et du magnésium en site M2 essentiellement et M3 en très faible proportion. Ces deux cations peuvent potentiellement jouer un rôle stabilisateur de la structure de la ungarettiite, au niveau du site A et du ruban octaédrique. Le sodium se délocalise fréquemment dans le site A alors que le potassium, plus grands, reste au centre de la cavité. La présence de potassium doit stabiliser le sodium en limitant les déséquilibres de charge locaux.

Les structures des ungarettiites synthétique et naturelle sont très proches. Les cations mineurs formant la ungarettiite naturelle n'ont qu'un rôle accessoire qui n'empêche pas la formation d'une ungarettiite exclusivement manganifère. Ainsi, la structure de la ungarettiite est stable avec une composition riche en manganèse octaédrique uniquement, à l'exclusion de tous autres cations divalents ou trivalents. Sa structure, établie à partir des données de l'affinement sur monocristal, est présentée dans la figure VII-7.

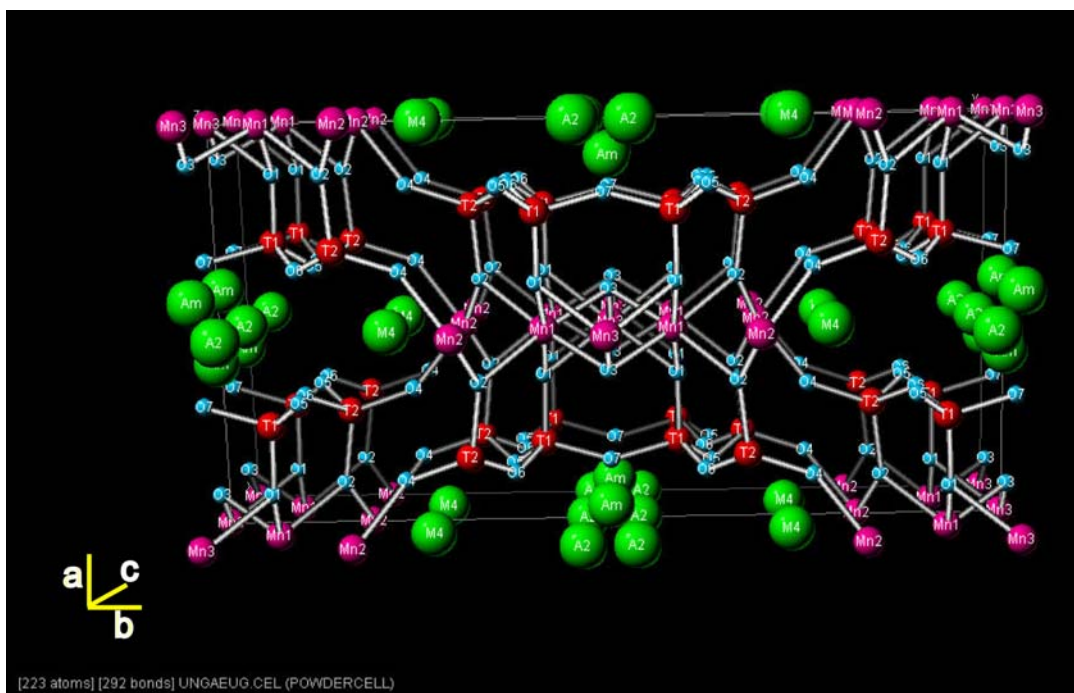


Figure VII-7 : Structure de la ungarettiite synthétique à partir des données issues de l'affinement sur monocristal.

VII-4 La norrishite

Unique mica décrit dans la nature comportant du manganèse trivalent, la norrishite est, comme la ungarettiite, déprotonnée. Plusieurs essais de synthèse ont été effectués en autoclave à chauffage interne avec différentes conditions de température, pression et fugacité d'oxygène. Les conditions expérimentales testées et les produits obtenus sont récapitulés dans le tableau VII-10.

Température (°C)	Pression (kbar)	f_{O_2}	Produits synthétisés
600	3	HM	Mica + Cryptomélane + Quartz + (Cristobalite)
600	3,3	NNO-2	Mica + Cryptomélane + Quartz + (Cristobalite)
600	3,2	NNO-3,5	Roedderite à Mn + Pyrochroïte + Li_2SiO_3
500	4	NNO+1	Mica + Cryptomélane + Quartz + (Cristobalite)
500	3	NNO+1	Mica + Cryptomélane + Quartz + (Cristobalite)

Tableau VII-10 : Conditions de synthèse et paragenèses obtenues à partir du gel de norrishite.

Un mica a été synthétisé entre 500 et 600°C pour des pressions de 3 à 4 kbars et une fugacité d'oxygène se situant entre NNO-2 et NNO+1. La présence systématique de cryptomélane (KMn_8O_{16}) avec le mica indique que le manganèse n'entre pas totalement dans la structure de ce mica.

La présence de nombreuses phases associées au mica n'a pas permis d'effectuer un affinement de la structure par la méthode de Rietveld, nous n'avons donc pas pu obtenir des informations sur le comportement du manganèse dans la structure de ce mica.

a- Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage

La norrishite de synthèse est associée au cryptomélane et au quartz. Elle se présente sous forme de plaquettes, caractéristiques des micas, de quelques μm^2 . Les baguettes de cryptomélane représentent une faible proportion des minéraux synthétisés mais elles piègent une portion du manganèse destiné à la norrishite.

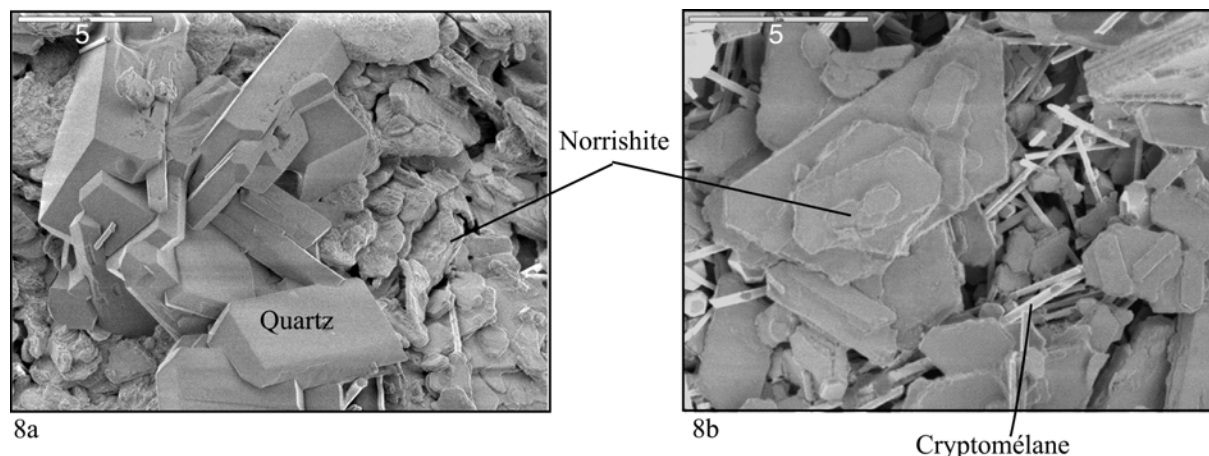


Figure VII-8a et b : Images MEB des produits de synthèse obtenus à partir du gel de norrishite ($T = 500^\circ\text{C}$, $P = 4 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}+1$).

L'image 8a ne reflète pas la teneur en quartz dans la paragenèse.

b- Analyses à la Microsonde Electronique

Les analyses à la microsonde électronique ont permis de confirmer la présence d'un mica de composition proche de la norrishite (Tableau VII-11). Le lithium n'étant pas quantifiable par les analyses par microsonde électronique, nous avons fixé la quantité en lithium à la teneur théorique de 1 a.p.u.f. Nous remarquons un déficit en manganèse et en potassium dû à la présence de cryptomélane.

Nb d'analyses	5
% poids d'oxydes	
SiO ₂	51,05
MnO	26,16
K ₂ O	6,50
Total	86,64
Occupation par sites	
Si en T	4
Mn en M1,2	1,74
K en A	0,94

Tableau VII-11 : Résultat des analyses par microsonde électronique sur la norrishite de synthèse ($T = 500^\circ\text{C}$, $P = 4 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}+1$).

c- Analyses par spectrométrie infrarouge

Le spectre infrarouge de la paragenèse issue de la synthèse à partir du gel de la norrishite (Figure VII-9), montre un spectre obtenu sur une paragenèse de norrishite, cryptomélane et quartz. Aucun signal n'est observable dans la région des vibrations d'élongation des OH, chacune des ces trois phases n'est donc pas hydroxylée : comme attendu, la norrishite n'est pas protonée.

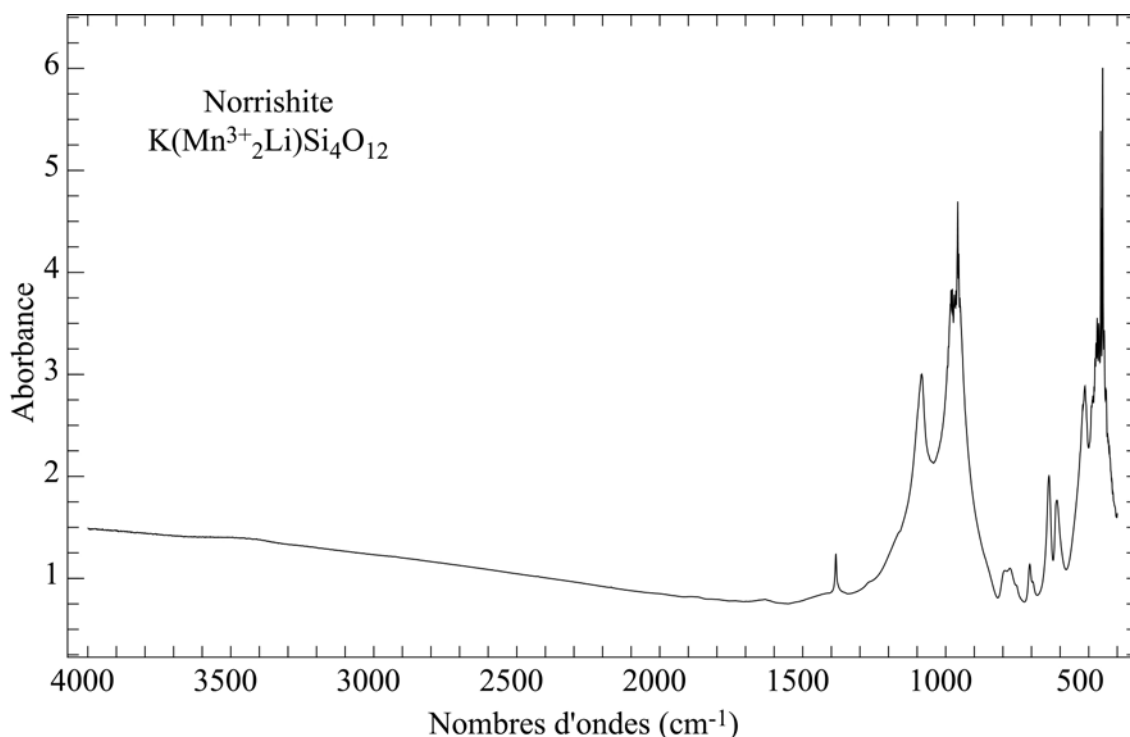


Figure VII-9 : Spectre infrarouge de la paragenèse obtenue à partir du gel de la norrishite ($T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}+1$).

VII-5 Conclusions

Les études sur la richtérite ont montré que la présence de manganèse trivalent dans la structure de l'amphibole est possible. Il a été décrit des amphiboles et un mica accueillant Mn^{3+} . Il était intéressant d'effectuer les synthèses adéquates pour obtenir les pôles de ces minéraux à Mn^{3+} .

Après de nombreux essais à partir de différentes compositions, seules la ungarettiite, $\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$, a été synthétisée. Ceci répond à la question posée par Hawthorne *et al.*, (1995) sur l'existence du pôle ungarettiite, qui existe effectivement, puisqu'il a pu être obtenu par voie expérimentale. Les affinements de la structure ont montré la présence exclusive de Mn^{3+} en sites M1 et M3, contrairement à la plupart des amphiboles contenant un cation trivalent en sites octaédriques, qui ont plutôt tendance à se localiser en sites M2. Cette présence de cations trivalents en sites M1 et M3 entraîne une surcharge locale sur l'oxygène du site O3, responsable de l'absence du proton.

Chapitre VIII

Relations entre teneur en aluminium tétracoordonné, et nombres d'ondes des vibrations d'élongation des groupements OH dans les phyllosilicates 2:1.

Implications géochimiques.

Après avoir effectué des synthèses de différents phyllosilicates 2:1, talc, phlogopite et clintonite principalement, nous avons constaté une étroite relation entre les largeurs à mi-hauteur des bandes de vibration des groupements OH et les teneurs en aluminium tétracoordonné. Ainsi, pour les mêmes environnements octaédriques. Cette largeur est extrêmement fine dans le talc, dont l'environnement octaédrique Mg_3 , et tétraédrique Si_6 , est très simple. L'incorporation de $^{[4]}Al$ et d'un cation compensateur indispensable, dans les micas, provoque l'élargissement des bandes de vibration d'élongation des groupements OH, comme le montrent le tableau VIII-1 et la figure VIII-1. Ces élargissements sont dus aux interactions, grandissantes avec la teneur en $^{[4]}Al$, engagées par le proton avec les oxygènes sous compensés et des effets des relations ordre-désordre à courte et longue distance.

Micas	Couronne tétraédrique	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	Origine
Talc	Si_6	4	Cette étude
Phlogopite	Si_5Al	10	Cette étude
Phlogopite	Si_4Al_2	20	Cette étude
Eastonite	Si_3Al_3	40	Papin <i>et al</i> (1997)
Clintonite	Si_2Al_4	70	Cette étude
Clintonite	SiAl_5	110	Cette étude

Tableau VIII-1 : Largeurs à mi-hauteur des bandes de vibration des groupements OH en fonction de la composition des couronnes tétraédriques.

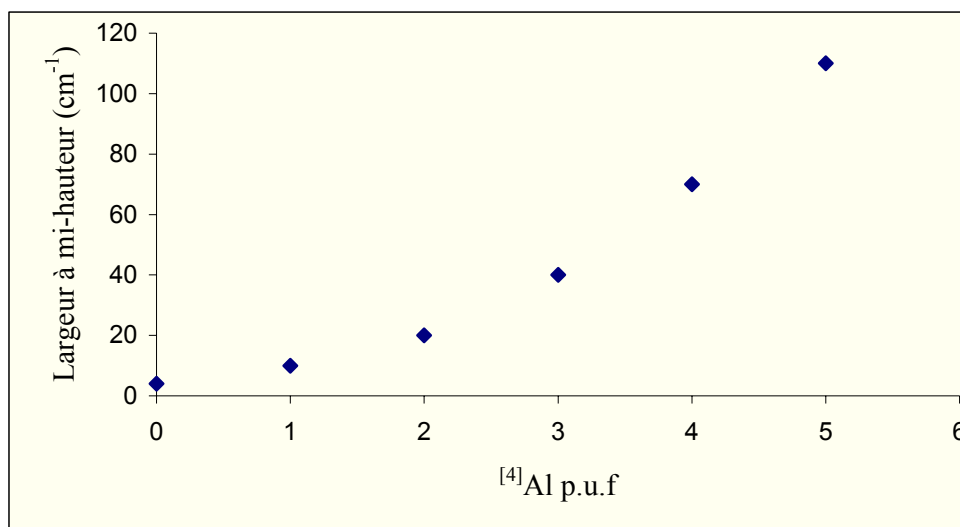


Figure VIII-1 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des bandes de vibration des groupements OH en fonction de la teneur en $^{[4]}\text{Al}$ dans les phyllosilicates 2:1.

L'analyse des effets à courte distance de ces multiplicités d'environnements cationiques du groupement OH, sur les largeurs des bandes d'absorption (structural broadening), effets de premiers voisins, les cations hexacoordonnés, les effets de seconds voisins, les cations tétracoordonnés, et ceux des cations compensateurs de l'espace interfoliaire, ainsi que les effets induits par les occupations variables des sites plus éloignés ont été identifiés. Ceci a permis d'interpréter, dans un travail antérieur (Papin *et al.*, 1997) des spectres complexes, comme celui de l'eastonite (nom maintenant discrédité), phlogopite alumineuse de formule structurale $\text{K}(\text{Mg}_{2,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ présentant plusieurs types d'environnements octaédriques, Mg_3 et Mg_2Al , et deux types d'environnements tétraédriques, Si_4Al_2 et Si_3Al_3 et de déterminer le coefficient de partage de F^- et OH^- en sites O4. Ce travail a aussi montré la constance des coefficients d'extinction des vibrations d'élongation des groupements OH avec la composition locale (premiers, deuxièmes et troisièmes voisins). Il est reproduit ci-après.

Eur. J. Mineral.
1997, 9, 501-508

Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic phlogopite

ARNAUD PAPIN, JOSÉ SERGENT and JEAN-LOUIS ROBERT

CRSCM-CNRS and FR 09, 1A rue de la Férollerie, F-45071 Orléans Cedex 2, France

Abstract: The investigation of OH-F substitution in synthetic Al-phlogopite $K(Mg_{2.5}Al_{0.5})(Si_{2.5}Al_{1.5})O_{10}(OH,F)_2$ shows that the solid solution is complete in the range $X_F = F/(F+OH) \leq 0.7$. For higher fluorine contents in the system, the assemblage mica + sellaite + corundum is observed. XRD indicates a regular decrease of the cell parameter c , and of the cell volume V , and a minor increase of the β angle, as a function of X_F , whereas a and b remain constant within experimental uncertainties. The flattening of the cell along c^* reflects the decrease of the repulsive interaction between H^+ and K^+ as F^- replaces OH^- in the mica. In the OH-stretching region, two main bands are observed: one at $\approx 3700\text{ cm}^{-1}$ is assigned to OH groups adjacent to Mg_3 and one at $\approx 3650\text{ cm}^{-1}$ due to hydroxyl groups adjacent to Mg_2Al . Each band is double and exhibits a minor low-wave-number component which can be interpreted from the variable composition of 6(TO_4) rings: Si_4Al_2 or Si_3Al_3 . Along the (OH-F)-mica join, the $\approx 3770\text{ cm}^{-1}$ band vanishes much faster than the $\approx 3650\text{ cm}^{-1}$ one, which reflects the partition of F^- in favour of the Mg_3 sites with a partition coefficient $D_F = (F/OH)_{Mg_3}/(F/OH)_{Mg_2Al} \approx 3$. The partition of F^- in favour of the Mg_3 sites can be interpreted from local charge balance considerations and explains why ^{16}Al and F are negatively correlated in natural trioctahedral micas. The replacement of OH^- by F^- also modifies the silicate structure, in particular, causing a significant shortening of the T-O distances which can be detected by FTIR in the Si-O stretching region. Finally, we can conclude that the molar absorptivities are the same for hydroxyl groups adjacent to Mg_3 and to Mg_2Al .

Key-words: synthetic mica, phlogopite, FTIR, OH-F distribution, Al-F avoidance.

Résumé: L'étude de la substitution OH-F dans une phlogopite alumineuse de synthèse $K(Mg_{2.5}Al_{0.5})(Si_{2.5}Al_{1.5})O_{10}(OH,F)_2$, montre l'existence d'une solution solide complète pour $X_F = F/(F+OH) \leq 0.7$. Au-delà de cette teneur globale en fluor du système expérimental, on obtient un assemblage mica + sellaite + corindon. Les données de DRX montrent une diminution nette du paramètre c , du volume de maille V , ainsi qu'une faible augmentation de l'angle β . Par contre, les paramètres a et b restent constants dans la limite des incertitudes expérimentales. L'aplatissement de la maille selon c^* traduit la disparition progressive de la répulsion H^+-K^+ lorsque F^- remplace OH^- dans le mica. Dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles, deux bandes d'absorption sont observées: l'une à $\approx 3700\text{ cm}^{-1}$, attribuée à des groupements OH adjacents à Mg_3 , et l'autre $\approx 3650\text{ cm}^{-1}$, due à des groupements OH adjacents à Mg_2Al . Chacune de ces deux bandes est accompagnée d'une bande satellite, de moindre intensité, et située à des valeurs plus faibles de nombre d'ondes. Ces bandes satellites sont dues à la variabilité de composition des anneaux de six tétraèdres (TO_4) vers lesquels sont dirigés les groupements OH: Si_4Al_2 , majoritaire, mais aussi Si_3Al_3 , dans la proportion de 74 et 26%. Le long du joint (OH-F), la bande à $\approx 3700\text{ cm}^{-1}$ s'efface plus rapidement que celle située à $\approx 3650\text{ cm}^{-1}$. Cette différence de comportement indique un remplacement préférentiel, par le fluor, des groupements hydroxyles adjacents à Mg_3 , avec un coefficient de partage $D_F = (F/OH)_{Mg_3}/(F/OH)_{Mg_2Al} \approx 3$. Le partage de F^- en faveur des sites Mg_3 peut être interprété à partir des bilans de charges locales. Il permet d'expliquer la corrélation négative observée dans les micas trioctaédriques naturels, entre ^{16}Al et F . La substitution $OH^- \Rightarrow F^-$ perturbe l'ensemble de la structure silicatée, et provoque en particulier le raccourcissement des liaisons T-O, qui peut être décelé par spectrométrie d'absorption infrarouge dans le domaine des vibrations d'élongation des liaisons Si-O. Enfin, on peut conclure que les coefficients d'absorption sont les mêmes pour les deux types de groupements hydroxyles, qu'ils soient adjacents à Mg_3 ou à Mg_2Al .

Mots-clés: micas de synthèse, phlogopite, IRTE, distribution OH-F, évitement Al-F.

0935-1221/97/0009-0501 \$ 2.00

© 1997 E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, D-70176 Stuttgart

Introduction

It is known that the OH-F distribution between coexisting phases like silicates and/or phosphates, is not random. In micas, the Mg-rich trioctahedral end-member, phlogopite, $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, is able to contain much more fluorine than the Fe-rich one, annite, $\text{KFe}^{2+}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. In contrast, little fluorine can generally substitute for hydroxyl groups in the dioctahedral muscovite $(\text{K}(\text{Al}_2)\square(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. The trioctahedral Al-Fe-rich mica siderophyllite $\text{K}(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al})(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ exhibits an intermediate behaviour (see Munoz, 1984, for a compilation). In the mixed trioctahedral-dioctahedral tetrasilicic magnesium mica (TMM) $\text{K}(\text{Mg}_{2.5}\square_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Robert *et al.* (1993) have shown a strong preference of fluorine for the trioctahedral environment. The partition coefficient between the trioctahedral Mg_3 environment and the dioctahedral $\text{Mg}_2\square$ one is $D_F = (\text{F}/\text{OH})_{\text{Tri}}/(\text{F}/\text{OH})_{\text{Di}} = 22$. These observations have demonstrated the dominant influence of the characteristics of the OH group on the OH-F exchange properties at each hydroxyl site. The main factor is the OH bond strength within the hydroxyl group, which can be measured by the OH-stretching wavenumber. Hydroxyl groups with high OH bond strength, *i.e.* high OH-stretching wavenumber, can be easily replaced by fluorine; this is the case of most of trioctahedral tetrasilicic and trisilicic micas. In contrast, if the hydroxyl proton is involved in hydrogen bond(s) with the oxygens of adjacent tetrahedra, the OH bond strength and consequently the OH-stretching wavenumber are lower. In this case, the replacement of the hydroxyl group by fluorine is difficult or impossible. This is the case of dioctahedral micas and of disilicic trioctahedral ones (Roberts *et al.*, 1993).

In this work, we report the results of an experimental study of the OH-F distribution over the two sites of the synthetic Al-rich phlogopite $\text{K}(\text{Mg}_{2.5}\text{Al}_{0.5})(\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{1.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. This mica was formerly known as "eastonite", from Easton (Pennsylvania), but this name has now been discredited since natural "eastonite" is a mixture of phlogopite and serpentine (Livi & Veblen, 1987). Its bulk octahedral composition leads to predict two types of octahedral environments for the OH groups: Mg_3 and Mg_2Al , in equal proportions. The aim of this work is to analyze the replacement of hydroxyl groups by fluorine in this synthetic Al-rich phlogopite, and the characterization of the

OH-F distribution over the two types of octahedral environments, using hydrothermal synthesis, XRD and FTIR spectroscopy. From the results of this study, it is projected to explain the negative correlation between the fluorine and the octahedrally coordinated aluminum contents observed in naturally occurring trioctahedral micas (Guidotti, 1984).

Materials and methods

The experiments have been performed under hydrothermal conditions, in Tuttle-type pressure vessels, at $600^\circ (\pm 5^\circ\text{C})$ and 1 kbar (± 50 bars), for run durations of one month. The starting products were gels prepared according to the conventional gelling method of Hamilton & Henderson (1968). For F-bearing compositions, fluorine was introduced as dry MgF_2 , mechanically added to a gel of appropriate composition, in order to preserve the overall stoichiometry of the starting compound. Experiments were done in welded gold tubes, with a constant water/solid ratio equal to 15 wt%. After quenching, the phase assemblages were determined by optical microscopy, scanning electron microscopy and by X-ray diffraction (XRD) using the $\text{CoK}\alpha_1$ radiation ($\lambda \text{ CoK}\alpha_1 = 1.78897 \text{ \AA}$). The cell dimensions were calculated from a set of at least 20 unambiguously indexed lines, in space group $C2/m$, from the least squares programme of Appleman & Evans (1973), modified by Garvey (1987), using high purity Si as an internal standard. Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry was employed to measure the OH proportion at each site, along the join synthesized, and to characterize, in association with XRD, the structural variations accompanying the OH-F substitution. Special attention was directed at the sample preparation in order to get quantitative information about OH-F intersite distributions from FTIR data. The KBr pellet method was used, with a sample/KBr ratio equal to 7 wt% in the OH-stretching region ($3800\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$) and to 0.2% in the lattice vibration range ($1200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$). The mixtures were dried overnight at 120°C and then pressed. The spectrometer used was a Nicolet 710 apparatus, swept by a dry air flow. For each sample and for the background, 400 scans were repeated with a nominal resolution of 2 cm^{-1} .

Several bands are overlapping in the OH-stretching region. The quantitative interpretation of spectra required their decomposition into elementary Gaussians. The theoretical distribution

of energy *versus* wavelength is Lorentzian, but, owing to several factors including local order-disorder and possible couplings, the measured absorption bands are, in fact, Gaussians in shape (Strens, 1974). From our experience on several OH-bearing silicate end-members we can confidently use here a decomposition model based on symmetric Gaussians since asymmetries are known to be due to additional overlapping components (Della Ventura *et al.*, 1996a). This decomposition of FTIR spectra could be achieved by using the least squares programme SPC (Roux & Volfinger, 1996).

Microscopy and X-ray diffraction results

The run products are powders whose grain size does not exceed 1 μm . Along the join, no accessory phase has been detected, neither by microscopy, nor by XRD. We therefore conclude that the mica solid solution is continuous up to $X_F = F/(F + OH) \leq 0.7$. Beyond this value, the assemblage mica + sellaite (MgF_2) + corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) is observed. Only the single-phase compositional range will be considered.

Along the join, all micas belong to polytype 1M. Cell dimensions of micas and cell volumes are given in Table 1 and represented in Fig. 1. The salient feature is the significant decrease of the *c* cell parameter, and of the cell volume *V*, as X_F increases in the mica solid solution. The decrease of *c* and the correlative decrease of *V*, as X_F increases, have been previously observed and explained in phlogopite $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ (Noda & Ushio, 1956), as a response to the disappearance of the repulsive $\text{H}^+ - \text{K}^+$ interaction along c^* , as F^- replaces OH^- along the join. Within experimental errors, cell parameters *a* and *b* remain constant. Only a minor increase of the β angle is observed. For all compositions the two relations between cell dimensions, characteristic of *C2/m* trioctahedral micas (Donnay *et al.*, 1964) are obeyed: $b/a = \sqrt{3} = 1.732$ (observed: 1.731, average of 5 values) and $c/a\cos\beta^* = 1/3 = 0.333$ (observed: 0.336, average of 5 values). From the cell parameter *b* and the tetrahedral composition, it is possible to calculate the ditrigonal rotation angle α from the equation of Donnay *et al.* (1964): $\cos\alpha = b/4d_t\sqrt{2}$, where d_t is the average T-O distance within tetrahedra. This distance d_t is given by the relation of Hazen & Burnham (1973): $d_t = 0.163 \text{ Al}/(\text{Al} + \text{Si}) + 1.608 \text{ \AA}$. In our Al-phlogopite, the

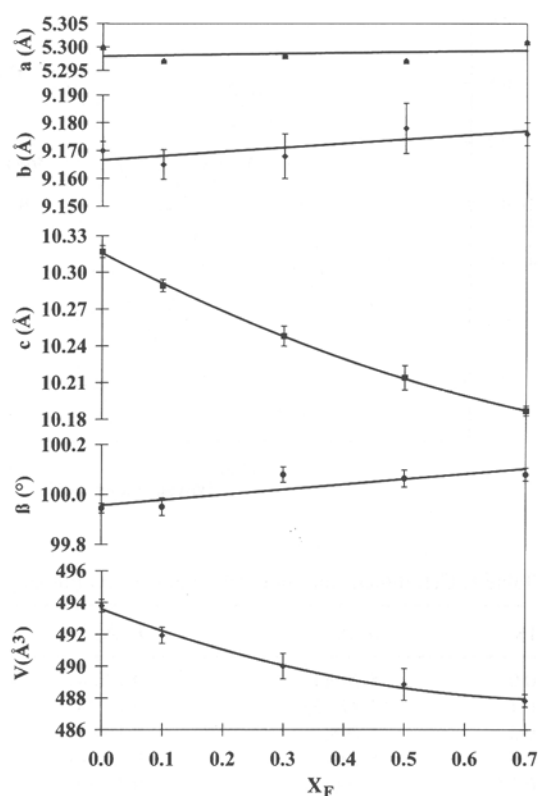


Fig. 1. Relationships among the cell parameters and cell volume of Al-rich phlogopite as a function of the fluorine content represented by X_F .

ditrigonal rotation angle α calculated from the above equations and from the *b* values of Table 1 is 13.7° . This value is in close agreement with a previous determination on synthetic "OH-eastonite": $\alpha = 14^\circ$ (Robert, 1981). From Table 1 and Fig. 1, it is evident that the cell parameter *b* does not change significantly along the OH-F join. Inasmuch as the tetrahedral composition remains constant ($\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{1.5}$), and thus, presumably the average d_t also, the constancy of *b* suggests that the ditrigonal rotation angle α is not influenced by the $\text{OH}^- \Rightarrow \text{F}^-$ substitution. The actual situation is certainly more complicated and will be discussed below.

FTIR data

The OH-stretching region

The spectrum of the F-free mica end-member, in the OH-stretching region, is given in Fig. 2. Ow-

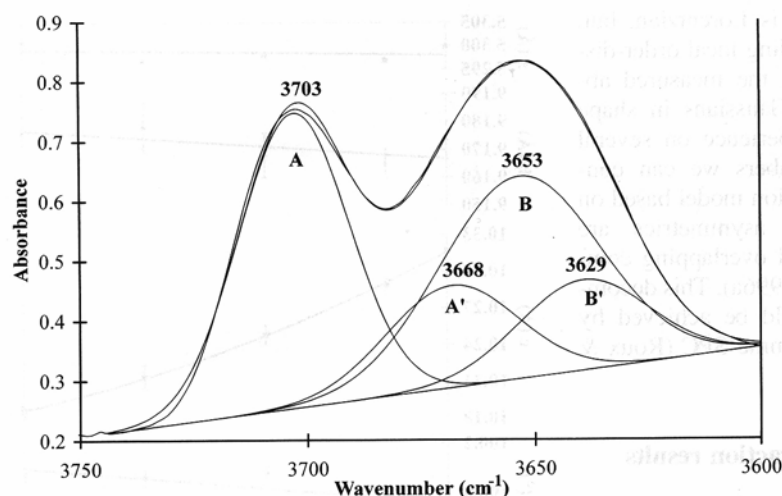


Fig. 2. Infrared spectrum of F-free Al-phlogopite in the OH-stretching region, and its resolution in symmetrical Gaussians:

(A): OH groups adjacent to Mg_3 and facing a tetrahedral ring containing Si_4Al_2 , (designated as $Mg_3\text{-OH} : Si_4Al_2$):
(A'): $Mg_3\text{-OH} : Si_3Al_3$:
(B): $Mg_2Al\text{-OH} : Si_4Al_2$ and
(B'): $Mg_2Al\text{-OH} : Si_3Al_3$.

Table 1. Cell dimensions and cell volume of Al-phlogopite, as a function of X_F .

X_F	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0.0	5.299(1)	9.170(4)	10.317(8)	99.94(4)	493.8
0.1	5.297(2)	9.171(4)	10.289(5)	99.94(4)	492.4
0.3	5.298(4)	9.170(8)	10.254(8)	100.00(8)	490.7
0.5	5.299(2)	9.172(6)	10.224(5)	100.02(5)	489.4
0.7	5.300(2)	9.176(4)	10.200(9)	100.03(6)	488.5

Table 2. Si,Al combinations in 6(TO₄) rings, composition of the tetrahedral layer of Al-rich phlogopite, and corresponding Al/(Al + Si) ratio.

6 (TO ₄) ring	Al/(Al + Si)
Si ₆	0.00
Si ₅ Al	0.17
Si ₄ Al ₂	0.33
Si ₃ Al ₃	0.50
Si ₂ Al ₄	0.67
SiAl ₅	0.83
Al ₆	1.00
Al-phlog. tetrahedral layer	
Si _{2.5} Al _{1.5}	0.375

ing to the octahedral composition ($Mg_{2.5}Al_{0.5}$), two OH-stretching bands are expected. These two bands have already been identified and explained in previous works (Robert, 1976; Robert *et al.*, 1983). The high-wavenumber band ($\approx 3700\text{ cm}^{-1}$) is assigned to OH groups adjacent to Mg_3 and the lower-wavenumber one ($\approx 3650\text{ cm}^{-1}$) is due to

OH groups adjacent to Mg_2Al . Assuming a constant molar absorptivity for these two types of hydroxyl groups (Rouxhet, 1970), the two bands should have the same intensity. From Fig. 2, it is evident that the low-wavenumber band is broader and more intense than the high-wavenumber one, suggesting the presence of several overlapping components. The origin of the additional bands must be sought in second-neighbours effects, *i.e.* in different compositions of the pseudo-hexagonal rings of six tetrahedra facing each hydroxyl group. Table 2 gives the seven combinations of Si and Al in a 6(TO₄) ring, with the corresponding Al/(Al + Si) ratio chosen as an indicator of the (TO₄) ring composition. This table also gives the Al/(Al + Si) ratio, 0.375, calculated for the bulk tetrahedral mica composition ($Si_{2.5}Al_{1.5}$). Considering the bulk tetrahedral Al/(Al + Si) ratio, *i.e.* 0.375, only two local compositions of tetrahedral rings are probable: Si_4Al_2 and Si_3Al_3 , in the proportions 74% and 26% respectively.

The spectrum obtained in the OH-stretching region for the F-free mica end-member has been decomposed into four symmetric Gaussians (A, A'

Table 3. Relative intensities of A, A', B and B' bands, relative intensities of (A + A') and (B + B') bands, and partition coefficient of fluorine, D_F , between the two sites as a function of X_F .

(A): $Mg_3-OH : Si_4Al_2$; (A'): $Mg_3-OH : Si_3Al_3$;
(B): $Mg_2Al-OH : Si_4Al_2$ and (B'): $Mg_2Al-OH : Si_3Al_3$.

X_F	A	A'	A+A'	B	B'	B+B'	D_F
0.0	36.2	14.9	51.1	35.8	13.1	48.9	
0.1	31.9	11.4	43.3	50.4	6.3	56.7	4.9
0.3	29.9	9.6	39.5	46.1	14.5	60.6	2.0
0.5	27.0	3.3	30.3	67.6	2.1	69.7	2.9
0.7	26.8	2.9	29.7	61.9	8.5	70.4	2.8

and B, B'), without any hypothesis about band intensities; only the quality of the fit has been considered. The four OH-stretching bands can be assigned as follows: A (3703 cm^{-1}) and A' (3668 cm^{-1}) are due to OH groups adjacent to Mg_3 and pointing towards Si_4Al_2 and Si_3Al_3 rings of tetrahedra, respectively; B (3653 cm^{-1}) and B' (3629 cm^{-1}) are allotted to OH groups adjacent to Mg_2Al and pointing towards Si_4Al_2 and Si_3Al_3 . The lower-wavenumber band of each doublet (A' and B') appears to correspond to OH groups pointing towards the more negatively charged (TO_4) groups *i.e.* those with the highest Al content: Si_3Al_3 .

The relative band intensities are given in Table 3, as a function of the nominal X_F value. The relative intensities of the two satellite bands, $A'/(A + A')$ and $B'/(B + B')$ are respectively equal to 29 and 27%, in the F-free Al-phlogopite end-member ($X_F = 0$), that is, very close to the expected value (26%). The ratio $(A + A')/(A + A' + B + B') = 51.1\%$ is also noteworthy since it is very close to the expected value (50%), in the hypothesis of a constant molar absorptivity for all OH groups.

Intersite OH-F distribution

From the band areas measured on spectra of Fig. 3, and given in Table 3, the intracrystalline partition coefficient of fluorine between the two types of cationic environments can be calculated since the band intensities are proportional to the OH content at each site. The partition coefficient $D_F = (F/OH)_{Mg_3}/(F/OH)_{Mg_2Al}$ is given in Table 3, for each X_F value. In the calculation of D_F , A and A' bands on one hand, and B and B' bands on the other one, have been considered together. The

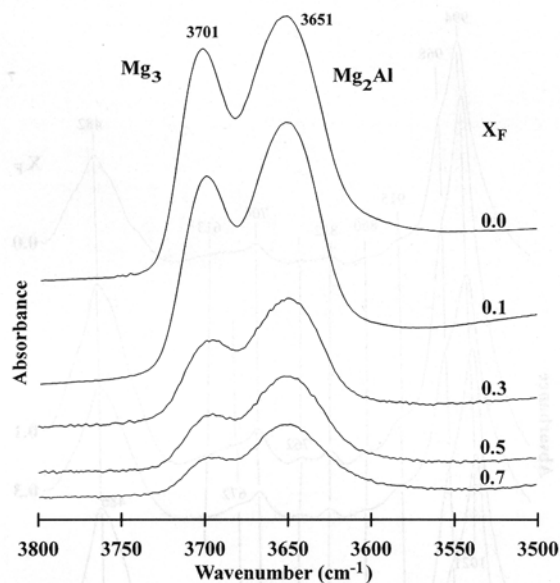


Fig. 3. Variation of the infrared spectra of Al-phlogopite, in the OH-stretching region, as a function of X_F . All spectra are represented on a constant absorbance scale, in arbitrary units. The elementary Gaussians used for the determination of D_F are not represented.

average D_F value, calculated from the four results given in Table 3, is 3.2, but these results are relatively dispersed. The error on D_F is certainly high for $X_F = 0.1$ because of the low fluorine content in the solid solution. So, considering the three certainly more accurate values, measured for $X_F = 0.3, 0.5$ and 0.7 , the partition coefficient of fluorine is $D_F = 2.6$. On the whole a D_F values ≈ 3 is realistic.

This partition coefficient clearly reflects the preference of fluorine for Mg_3 environments.

Lattice vibrations ($1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)

The variation of FTIR spectra in the $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range is represented in Fig. 4, as a function of the X_F value. All spectra show two main massifs, centred around 1000 and 500 cm^{-1} , with many shoulders. Between the two main massifs, several low-intensity bands are observed. It is possible to assign most of the bands, by analogy with data on phlogopite (Jenkins, 1989).

In the F-free Al-phlogopite end-member, the main band (994 cm^{-1} for $X_F = 0$) and the low-wavenumber shoulder (968 cm^{-1}) are due to anti-symmetric Si-O-Si vibrations, and the low-inten-

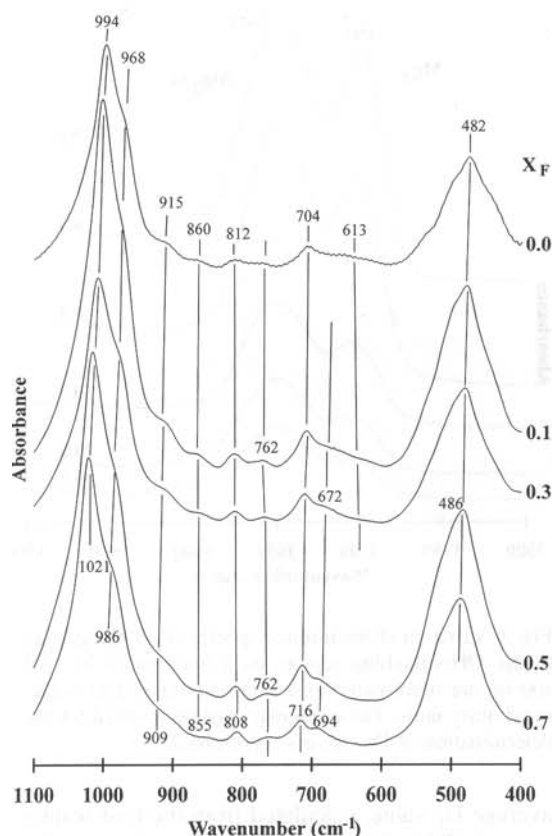


Fig. 4. Variation of the infrared spectra of Al-phlogopite, in the lattice vibration range, as a function of the bulk fluorine content given as X_F .

sity band observed at 915 cm^{-1} , to an antisymmetric Si-O-Al vibration. The band at 812 cm^{-1} can be assigned to a perpendicular Al-O vibration; this band is observed at 822 cm^{-1} in phlogopite, and it is well known that its wavenumber decreases as the bulk Al content increases (Robert, 1981). The band at 762 cm^{-1} has been tentatively assigned to an in-plane Al-O motion by Jenkins (1989), but this assignment is unlikely since a similar band is observed, at 777 cm^{-1} , in the spectrum of the Al-free tetrasilicic magnesium mica; it is due to a tilting motion of the base of the tetrahedron (Robert *et al.*, 1993). The doublet at 704 and 672 cm^{-1} can be attributed to symmetric Si-O-Si and Si-O-Al vibrations. In the broad massif centred around 500 cm^{-1} , several bands overlap, generated by M-O stretching motions in octahedra, for example $\nu\text{Mg-O}$ is observed at 495 cm^{-1} in phlogopite (Jenkins, 1989) and 535 cm^{-1} in talc (Farmer, 1974), and by Si-O bending vibrations. Finally, the

two low-intensity broad bands observed at ≈ 613 and $\approx 860\text{ cm}^{-1}$ in the spectrum of the F-free end-member are tentatively assigned to bending motions of the hydroxyl groups (∂OH), since they progressively vanish as S_F increases. A low-intensity band observed at 592 cm^{-1} has been assigned to this motion in phlogopite (Jenkins, 1989).

For the various spectra, along the OH-F join, the main feature is the systematic shift of the main antisymmetric Si-O-Si band, from 994 to 1021 cm^{-1} as the nominal X_F value increases from 0 to 0.7 . This clear positive band shift indicates a shortening of the Si-O bond lengths, and presumably also for the Al-O ones, as hydroxyl groups are replaced by fluorine. It is not possible to quantify the decrease of T-O distances because both SiO_4 and AlO_4 tetrahedra are involved, but it is clear that the $\text{OH}^- \Rightarrow \text{F}^-$ substitution not only affects the interlayer distance, but also the configuration of the tetrahedron itself.

Discussion and conclusions

From a structural point of view, the replacement of hydroxyl groups by fluorine flattens the structure along c^* . This situation is known in other micas, *i.e.* phlogopite, but FTIR data in the Si-O stretching range also demonstrate a strengthening of tetrahedra, by reduction of the T-O distances. From XRD data we had provisionally concluded that the ditrigonal rotation angle α remains constant along the (OH-F) join. However, this conclusion must be revised considering the decrease of d_t , the T-O bond length, as X_F increases. From the equation: $\cos\alpha = b/4d_t\sqrt{2}$ (Donnay *et al.*, 1964), the decrease for d_t and the constancy of b imply an increase of $\cos\alpha$, which means a decrease of α , the ditrigonal rotation angle of tetrahedra. In other words, the $\text{OH}^- \Rightarrow \text{F}^-$ substitution which flattens the interlayer site along c^* , also modifies the layer geometry within the a,b plane because the interlayer site becomes more regular as X_F increases in Al-phlogopite.

The crystal-chemical aspects of the preference of fluorine for Mg_3 sites deserve comments. In a previous study of the OH-F distribution between the two sites of the triocta-dioctahedral tetrasilicic magnesium mica (TMM): $\text{K}(\text{Mg}_{2.5}\square_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, it has been shown that fluorine also prefers the Mg_3 sites, with a partition coefficient $D_F = 22$ in favour of this site (Robert *et al.*, 1993). The conclusion of that work was that the smaller the extent to which the hydroxyl proton is involved in

hydrogen bonds with oxygens of surrounding tetrahedra, thereby corresponding to high OH-stretching wavenumbers, the higher the partition coefficient in favour of F in the site. In this tetrasilic mica, the OH-stretching wavenumber of hydroxyl groups adjacent to Mg_3 is 3736 cm^{-1} , whereas it is only 3594 cm^{-1} for OH groups adjacent to the dioctahedral environment $Mg_2\Box$. The large difference between the two wavenumbers (142 cm^{-1}) is responsible for the high partition coefficient ($D_F = 22$) in favour of the Mg_3 sites (Robert *et al.*, 1993). In the Al-phlogopite of the present study, the two types of octahedral environments Mg_3 and Mg_2Al also generate two main OH-stretching bands, at 3703 and 3653 cm^{-1} , respectively (Fig. 2). Compared to the tetrasilic magnesium mica, the main OH-stretching band assigned to hydroxyl groups adjacent to Mg_3 is shifted towards lower wavenumbers. This shift is due to the tetrahedral composition effect, Si_4 in TMM and $Si_{2.5}Al_{1.5}$ in the Al-phlogopite investigated in the present study. The difference between the wavenumbers of the two main OH-stretching bands of Al-phlogopite ("eastonite") is only 51 cm^{-1} , which explains the weaker partition coefficient ($D_F \approx 3$), but still in favour of the Mg_3 sites, *i.e.* in favour of the higher OH-stretching wavenumber site.

It is suggested that this is sufficient to explain the negative correlation between fluorine and octahedrally coordinated aluminum observed in natural trioctahedral micas (Guidotti, 1984), since Mg_2Al environments are significantly less favourable to fluorine than Mg_3 ones. This behaviour is quite similar to the well-known Fe-F avoidance and it is possible to consider the negative correlation between F and ^{67}Al as a kind of Al-F repulsion generated by crystal-chemical constraints.

This Al-F "avoidance" has recently been recognized in other OH-bearing silicates, like pargasite (Robert *et al.*, 1996a) and tourmalines (Robert *et al.*, 1996b), and interpreted from similar considerations. More generally, all seven (or more) cationic octahedral charges, adjacent to a monovalent anionic position, which generate low-wavenumber OH-stretching vibrations, 3650 cm^{-1} and below, are not favourable to the $OH^- \Rightarrow F^-$ substitution. This has been previously documented, at least qualitatively, in trioctahedral micas with the two classical 7-charge environments: Mg_2Al , in preiswerkite (Oberti *et al.*, 1993) and Al_2Li in ephesite and bityite (Robert *et al.*, 1993).

Finally, considering the good agreement between expected and measured relative OH-stretching band intensities in the F-free Al-phlogopite end-member, we can conclude that the molar absorptivities, in FTIR spectroscopy, are the same for hydroxyl groups adjacent to Mg_3 and to Mg_2Al , as previously suggested by Rouxhet (1970). This conclusion is apparently in contradiction with that of Skogby & Rossman (1991) on single-crystal amphiboles. According to these authors, the molar absorptivity of OH groups is wavenumber-dependent. However, single-crystal and powder FTIR data cannot be compared, as discussed by Della Ventura *et al.* (1996b).

Acknowledgements: The constructive reviews by A. Beran and C.V. Guidotti were greatly appreciated. One of us (J. S.) thanks the Conseil Régional Centre for a three-year research grant.

References

- Appleman, D.E. & Evans, H.T. Jr. (1973): Job 9214: Indexing and least-square refinement of powder diffraction data. Natl. Techn. Inf. Serv. U.S. Dept. Commerce, Springfield, Virginia, Document PB-216 188.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L., Hawthorne, F.C., Prost, R. (1996a): Short-range disorder of Si and Ti in the tetrahedral double-chain unit of synthetic Ti-bearing potassium-richite. *Am. Mineral.*, **81**, 56–60.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L., Hawthorne, F.C. (1996b): Infrared spectroscopy of synthetic (Ni, Mg,Co)-potassium-richite. In "Mineral spectroscopy: a tribute to Roger G. Burns", Ed. M.D. Dyar, C. McCammon & N.W. Schaefer. The Geochem. Soc., spec. publ. n° 5, p. 55–63.
- Donnay, G., Donnay, J.D.H., H. Takeda (1964): Trioctahedral one-layer micas – II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Cryst.*, **17**, 1374–1381.
- Farmer, V.C. (1974): The layer silicates. In "The Infrared Spectra of Minerals", Ed.: V.C. Farmer, The Mineralogical Soc. of Great Britain, London, 331–363.
- Garvey, R. (1987): Least squares unit cell refinement, version 86.2. Dept. of Chemistry, North Dakota State University.
- Guidotti, C.V. (1984): Micas in metamorphic rocks. In Reviews in Mineralogy, **13**, Micas, Ed. S.W. Bailey, Mineralogical Soc. of America, 457–467.
- Hamilton, D.L. & Henderson, C.M.B. (1968): The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineral. Mag.*, **36**, 832–838.
- Hazen, R.M. & Burnham, C.M. (1973): The crystal structure of one-layer phlogopite and annite. *Am. Mineral.*, **58**, 889–900.

- Jenkins, D.M. (1989): Empirical study of the infrared lattice vibrations ($1100\text{--}350\text{ cm}^{-1}$) of phlogopite. *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 408–414.
- Livi, K.T.J. & Veblen, D.R. (1987): "Eastonite" from Easton, Pennsylvania: a mixture of phlogopite and a new form of serpentine. *Am. Mineral.*, **72**, 113–125.
- Munoz, J.L. (1984): F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal deposits. In *Reviews in Mineralogy*, **13**, Micas, Ed. S.W. Bailey, Mineralogical Soc. of America, 469–493.
- Noda, T. & Ushio, M. (1956): Hydrothermal synthesis of fluorine-hydroxyl phlogopite. Part two: Relationship between the fluorine content, lattice constants, and the conditions of synthesis of fluorine-hydroxyl-phlogopite. *Collect. Pap. Syn. Res. Lab., Faculty of Eng., Nagoya Univ., Japan*, **3**, 96–104.
- Oberti, R., Ungaretti, L., Tlili, A., Smith, D.C., Robert, J.-L. (1993): The crystal structure of preiswerkite. *Am. Mineral.*, **78**, 1290–1298.
- Robert, J.-L. (1981): Etudes cristallographiques sur les micas et les amphiboles. Applications à la pétrographie et à la géochimie. Thèse d'Etat, Univ. Paris XI, 206 p.
- (1976): Phlogopite solid solutions in the system $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Chem. Geol.*, **17**, 195–212.
- Robert, J.-L., Bény, J.-M., Della Ventura, G., Hardy, M. (1993): Fluorine in micas: Structural control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *Eur. J. Mineral.*, **5**, 7–18.
- Robert, J.-L., Della Ventura, G., Hawthorne, F.C. (1996a): Infrared characterization of (OH,F)-paragasites. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 307.
- Robert, J.-L., Fuchs, Y., Gourdant, J.-P. (1996b): Characterization of tourmalines by FTIR absorption spectrometry. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 309.
- Robert, J.-L., Volfinger, M., Barrandon, J.-N., Basutçu, M. (1993): Lithium in the interlayer space of synthetic trioctahedral micas. *Chem. Geol.*, **40**, 337–351.
- Roux, J. & Volfinger, M. (1996): Mesures précises à l'aide d'un détecteur courbe. *J. Phys.*, **C4**, 127–134.
- Rouxhet, P.G. (1970): Hydroxyl stretching bands in micas: a quantitative interpretation. *Clay Miner.*, **8**, 375–388.
- Skogby, H. & Rossman, G.R. (1991): The intensity of amphibole OH bands in the infrared absorption spectrum. *Phys. Chem. Minerals*, **18**, 64–68.
- Strens, R.G.J. (1974): The common chain, ribbon, and ring silicates. In "The Infrared Spectra of Minerals", Ed. V.C. Farmer, The Mineralogical Soc. of Great Britain, London, 305–330.

Received 27 August 1996

Accepted 14 January 1997

Conclusions générales

Ce travail a constitué en une analyse expérimentale, reliée par des approches spectroscopiques, des différents modes d'incorporation du manganèse dans les clinos-amphiboles et les phyllosilicates 2:1.

Il a montré l'influence de la proportion des éléments majeurs dans les minéraux concernés et de la teneur en manganèse qu'ils sont susceptibles d'incorporer. De même, l'influence de Mn, sous les différents états de valence identifiés, sur les caractéristiques des sites d'accueil et donc de la structure des phases concernées.

La structure des amphiboles présente deux types de site d'accueil pour le manganèse, les pseudo-octaèdres M4 et les octaèdres M1,2,3.

Le manganèse peut occuper un site M4 sur deux dans la richtérite et augmente la délocalisation et l'éviction partielle, du sodium en site A. Par analogie, dans la manganocummingtonite, il devrait aussi occuper les deux sites M4, mais les résultats de ce travail montrent qu'il se distribue, avec le magnésium, sur l'ensemble des sites M1,2,3 de l'amphibole, ce qui induit une migration de Mg^{2+} vers les sites M4.

Le manganèse ne peut pas occuper seul l'ensemble des sites M1,2,3 de la richtérite mais au maximum, deux sites sur cinq. La fugacité d'oxygène, variable selon les conditions de synthèse, lui permet de changer d'état de valence. Pour des raisons stériques, la présence du manganèse trivalent en sites M2 stabilise la structure mais entraîne une déshydroxylation partielle de l'amphibole afin d'assurer l'équilibre global et local des charges alors que Mn^{3+} , dans le cas présent, n'est pas situé au voisinage immédiat des groupements OH. Il s'agit donc

d'un effet à plus longue distance. Pour ces mêmes raisons stériques, l'association du manganèse au zinc permet d'étendre le domaine de stabilité compositionnelle de l'amphibole.

Seule la ungarettiite montre l'occupation des cinq sites octaédriques par le manganèse. Il est présent à la fois sous les formes Mn^{2+} et Mn^{3+} , le manganèse divalent occupant les sites M2 et le manganèse trivalent, les sites M1 et M3, adjacents au site O3, ce qui entraîne sa non-protonation.

La structure des phyllosilicates 2:1 ne présente, a priori, que deux sites d'accueil pour le manganèse divalent, les octaèdres M1 et M2. En raison de contraintes stériques, il n'incorpore qu'en faible quantité la structure du talc, le plus simple des pôles 2:1 trioctaédriques, dépourvu de cation interfoliaire et ainsi, de composition peu variable. La norrishite, $K(Mn_2^{3+}Li)Si_4O_{12}$, mica trioctaédrique dont la couche tétraédrique est purement silicique, comme celle du talc, doit sa stabilité à la présence du manganèse trivalent, en raison des mêmes contraintes d'adaptation dimensionnelles en couches tétra- et octaédrique. La présence de Mn^{3+} provoque l'absence de protons. Par contre, en raison de la souplesse d'adaptation structurale d'autres micas, aux multiples possibilités de substitutions cationiques et de déformation des polyèdres constitutifs, la possibilité de remplacement de Mg^{2+} par Mn^{2+} est beaucoup plus étendue. Elle induit également un couplage entre teneurs en manganèse hexacoordonné, et aluminium hexa- et tétracoordonné, pour des raisons stériques identifiées.

Dans les micas calciques, de type clintonite, le manganèse divalent peut aussi se substituer partiellement au calcium en site interfoliaire, car la déformation de ce site due à la rotation importante des tétraèdres autour de la direction c^* lui offre un autre site d'accueil adapté à sa taille.

Références bibliographiques

- Ahn, J.H., Cho, M., Jenkins, D.M. & Buseck, P.R. (1991) – Structural defects in synthetic tremolitic amphiboles. *Am. Mineral.*, 76, 1811-1823.
- Armbruster, T., Oberhänsli, R., Bermanec, V. & Dixon, R. (1993) – Hennomartinite and kornite, two new Mn^{3+} rich silicates from the Wessels Mine, Kalahari, South Africa. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 73, 349-355.
- Bailey, S.W. (1984) – Crystal chemistry of the true micas. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*. Ed. S.W. Bailey., Vol. 13, 13-60.
- Barbet, J-M. & Evain, M., (1992) – PROLIX Version 3.5, programme d'analyse de diagrammes X, IMN Nantes (France).
- Bartoli, C. (1997) – Contribution à l'étude structurale de la birnessite monoclinique saturée au potassium et au rubidium, Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble.
- Besson, & Drits, V.A. (1997) – Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I: Identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals.*, 45, 158-169.
- Borley, G.D. (1963) – Amphiboles from the younger granites of Nigeria. I. Chemical classification. *Mineral. Mag.*, 33, 358-376.

- Brousse, R. & Maury, R.C. (1976) – Paragenèse manganésifère d'une rhyolite hyperalcaline du Mont-Dore. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 99, 300-303.
- Burns, R.G. (1993) – Mineralogical Application of Crystal Field Theory. Cambridge University Press, Cambridge, England, 2nd Edition, 551 p.
- Burns, R.G. (1970) – Mineralogical Application of Crystal Field Theory. Cambridge University Press, Cambridge, England, 224 p.
- Caballero, J.M., Monge, A., La Iglesia, A. & Tornos, F. (1998) – Ferri-clinoholmquistite, $\text{Li}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, a new ^BLi clinoamphibole from the Pedriza Massif, Sierra de Guadarrama, Spanish Central System. Am. Mineral., 83, 167-171.
- Cruciani, G., Zanazzi, P.F. & Quartieri, S. (1995) – Tetrahedral ferric iron in phlogopite : XANES and Mössbauer compared to single-crystal X-ray data. Eur. J. Mineral., 7, 255-265.
- Cruciani, G. & Zanazzi, P.F. (1994) – Cation partitioning and substitution mechanisms in 1M phlogopite : A crystal chemical study. Am. Mineral., 79, 289-301.
- Dasgupta, S., Bhattacharya, P.K., Chattopadhyay, G., Banerjee, H., Majumdar, N., Fukuoka, M. & Roy, S. (1988) – Petrology of Mg-Mn amphibole-bearing assemblages in manganese silicate rocks of the Sausar Group, India. Mineral. Mag., 52, 105-110.
- Della Ventura, G. (1992) – Cristallochimie des richtérites de synthèse. Thèse de l'Université d'Orléans. 197p.
- Della Ventura, G., Hawthorne, F.C., Robert, J.-L., Delbove, F., Welch, M.F. & Raudsepp, M. (1999) – Short-range order of cations in synthetic amphiboles along the richterite-pargasite join. Eur. J. Mineral., 11, 79-94.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L. & Hawthorne, F.C. (1998) – Characterization of OH-F short-range order in potassium-fluor-richterite by infrared spectroscopy in the OH-stretching region. Can. Mineral., 36, 181-185.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L., Hawthorne, F.C., Raudsepp, M. & Welch, M.F. (1998) – Contrasting patterns of ^[6]Al order in synthetic pargasite and Co-substituted pargasite. Can. Mineral., 36, 1237-1244.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L. & Hawthorne, F.C. (1996) – Infrared spectroscopy of synthetic (Ni, Mg, Co) - potassium-richterite. Mineral Spectroscopy., 5, 55-63.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L., Hawthorne, F.C. & Prost, R. (1996) – Short-range disorder of Si and Ti in the tetrahedral double-chain unit of synthetic Ti-bearing potassium-richterite. Am. Mineral., 81, 56-60.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L. & Bény, J.-M. (1991) – Tetrahedrally coordinated Ti^{4+} in synthetic Ti-rich potassic richterites : evidence from XRD, FTIR, and Raman studies. Am. Mineral., 76, 1134-1140.

- Della Ventura, G. & Robert, J.-L. (1990) – Synthesis, XRD and FTIR studies of strontium richterites. *Eur. J. Mineral.*, 2, 171-175.
- Dence, M.R., Douglas, J.A.V., Plant, A.G. & Traill, R.J. (1971) – Mineralogy and petrology of some Apollo 12 samples. *Proc. Second Lunar Sci. Conf.*, 1, 285-299.
- Diaz, M. (1999) – Etude des interactions cations compensateurs / feuillets dans les argiles : contribution à la connaissance des mécanismes de rétention sélective. Thèse de l'Université d'Orléans. 135p.
- Donnay, G. & Allmann, R (1970) – How to recognize O^{2-} , OH^- , and H_2O in crystal structures determined by X-Rays. *Am. Mineral.*, 55, 1003-1015.
- Donnay, G., Donnay, J.D.H. & Takeda, H. (1964) – Trioctahedral one-layer micas - II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Cryst.*, 17, 1374-1381.
- Dowty, E. (1993) – Atoms : a computer program for displaying atomic structures. IBM-PC V2.3., 153 p.
- Eggleton, R.A. & Ashley, P.M. (1989) – Norrishite, a new manganese mica, $K(Mn_2^{3+}Li)Si_4O_{12}$, from the Hoskins mine, New South Wales, Australia. *Am. Mineral.*, 74, 1360-1367.
- Eugster, H.P. & Wones, D.R. (1962) – Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *J. Petrol.*, 3, 82-125.
- Evain, M., (1992) – U_FIT : a cell parameter refinement program, IMN Nantes (France).
- Evans, B.W. & Guggenheim, S. (1988) – Talc, pyrophyllite, and related minerals. S.M. Bailey Ed., Mineralogical Society of America., 19, 225-295.
- Farmer, V.C. (1974) – The infrared spectra of minerals. V.C. Farmer Ed., Mineralogical Society, London, 1-539.
- Farmer, V.C. & Velde, B. (1973) – Effects of structural order and disorder on the infrared spectra of brittle micas. *Mineral. Mag.*, 39, 282-288.
- Farrugia, L.J. (1999) – WinGX suite for single crystal small molecule crystallography. *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-838.
- Finger, L.W. (1969a) – The crystal structure and cation distribution of a grunerite. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 2, 95-100.
- Fischer, K.F. (1966) – A further refinement of the crystal structure of cummingtonite, $(Mg,Fe)_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$. *Am. Mineral.*, 51, 814-818.
- Frondel, C. & Ito, J. (1966) – Hendricksite, a new species of mica. *Am. Mineral.*, 51, 1107-1123.

- Garvey, R. (1987) – Least squares unit cell refinement, Version 86.2., Dept. of Chemistry, North Dakota State University.
- Gay, P., Bancroft, G.M. & Brown, M.G. (1970) – Diffraction and Mössbauer studies of minerals from lunar soils and rocks. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1, 481-497.
- Ghose, S. & Hexiong, Y., (1989) – Mn-Mg distribution in a C2/m manganooan cummingtonite : Crystal-chemical considerations. Am. Mineral., 74, 1091-1096.
- Ghose, S., Kersten, M., Langer, K., Rossi, G. & Ungaretti, L. (1986) – Crystal field spectra and Jahn-Teller effect of Mn^{3+} in clinopyroxene and clinoamphiboles from India. Phys. Chem. Minerals., 13, 291-305.
- Gottschalk, M. (1994) – How synthesise large amphiboles: method and first results. Proceedings of International Mineralogical Association 16th General Meeting, Pisa, p. 153.
- Gottschalk, M., Najorka, J. & Andrut, A. (1998) – Structural and compositional characterization of synthetic (Ca,Sr)-tremolite and (Ca,Sr)-diopside solid solutions. Phys. Chem. Minerals., 25, 415-428.
- Graham, C.M., Maresch, W.V., Welch, M.D. & Pawley, A.R. (1989) – Experimental studies on amphiboles: a review with thermodynamic perspectives. Eur. J. Mineral., 1, 335-555.
- Grim, R.E. (1968) – Clay Mineralogy. Mc Graw-Hill International series in the Earth and planetary sciences, New York. Mc Graw-Hill ed., 596 p.
- Guérin, H. (1982) – Géochimie du manganèse dans le volcanisme aérien et gisements manganésifères associés. Thèse des Universités de Paris-Sud et de Reims. 285 p.
- Hamilton, D.L. & Henderson, C.B.M. (1968) – The preparation of silicate compositions by a gelling method. Mineral. Mag., 36, 832-838.
- Hawthorne, F.C. (1997) – Short-range order in amphiboles: a bond-valence approach. Can. Mineral., 35, 201-216.
- Hawthorne, F.C. (1983) – The crystal chemistry of the amphiboles. Can. Mineral., 21, pt. 2, 173-480.
- Hawthorne, F.C. (1981b) – Crystal chemistry of amphiboles. Amphiboles and other hydrous pyriboles - mineralogy. D.R. Veblen Ed., Mineralogical Society of America, 9A, 1-102.
- Hawthorne, F.C. (1978) – The crystal chemistry of the amphiboles. IX. Polyvalent-cation ordering in clinoamphiboles. Can. Mineral., 16, 521-525.
- Hawthorne, F.C., Cooper, M.A., Grice, J.D. & Ottolini, L. (2000) – A new anhydrous amphibole from the Eifel region, Germany: Description and crystal structure of obertiite, $NaNa_2(Mg_3Fe^{3+}Ti^{4+})Si_8O_{22}O_2$. Am. Mineral., 85, 236-241.
- Hawthorne, F.C., Della Ventura, G., Robert, J.-L., Welch, M.D., Raudsepp, M. & Jenkins, D.M. (1997) – A Rietveld and infrared study of synthetic amphiboles along the potassium-rich richterite-tremolite join. Am. Mineral., 82, 708-716.

- Hawthorne, F.C., Oberti, R. & Sardone, N. (1996a) – Sodium at the A site in clinamphiboles : the effects of composition on patterns of order. *Can. Mineral.*, 34, 577-593.
- Hawthorne, F.C., Della Ventura, G. & Robert, J.-L. (1996b) – Short-range order of (Na,K) and Al in tremolite : an infrared study. *Am. Mineral.*, 81, 782-784.
- Hawthorne, F.C., Della Ventura, G. & Robert, J.-L. (1996c) – Short-range order and long-range order in amphiboles : a model for the interpretation of infrared spectra in the principal OH-stretching region. "Mineral spectroscopy : a tribute to Roger G. Burns", Ed. M.D. Dyar, C. McCammon & N.W. Schaefer. The Geochem. Soc., spec. publ. n°5, 49-54.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Ungaretti, L. & Grice, J.D. (1996d) – A new hyper-calcic amphibole with Ca at the A site: fluor-cannilloite from Pargas, Finland. *Am. Mineral.*, 81, 995-1002.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Cannillo, E., Sardone, N. & Zanetti, A. (1995) – A new anhydrous amphibole from the Hoskins mine, Grenfell, New South Wales, Australia : Description and crystal structure of ungarettiite, $\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$. *Am. Mineral.*, 80, 165-172.
- Hawthorne, F.C., Ungaretti, L. & Oberti, R. (1995) – Site populations in minerals: terminology and presentation of results of crystal-structure refinements. *Can. Mineral.*, 33, 907-911.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Ungaretti, L. & Grice, J.D. (1992) – Leakeite, $\text{NaNa}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{3+}\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, a new alkali amphibole from the Kajlidongri Manganese Mine, Jhabua District, Madhya Pradesh, India. *Am. Mineral.*, 77, 1112-1115.
- Hawthorne, F.C. & Grundy, H.D. (1977) – The crystal structure and site-chemistry of a zincian tirodite by least-squares refinement of X-ray and Mössbauer data. *Can. Mineral.*, 15, 309-320.
- Hazen, R.M. & Wones, D.R. (1978) – Predicted and observed compositional limits of trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 63, 885-892.
- Hazen, R.M. & Burnham, C.W. (1973) – The crystal structures of one-layer phlogopite and annite. *Am. Mineral.*, 58, 889-900.
- Hazen, R.M. & Wones, D.R. (1972) – The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, 57, 103-129.
- Hill, R.J. & Fischer, R.X. (1990) – Profile refinement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis. *J. Appl. Cryst.*, 23, 462-468.
- Hiroi, Y., Harada-Kondo, H. & Ogo, Y. (1992) – Cuprian manganoan phlogopite in highly oxidized Mineoka siliceous schists from Kamogawa, Boso Peninsula, central Japan. *Am. Mineral.*, 77, 1099-1106.

- Holloway, J.R. & Wood, B.J. (1988) – Simulating the earth. Experimental geochemistry. Unwin Hyman, 198 p.
- Holtsham, D. (1992) – Hydrothermal synthesis of manganese-richterite and the Mg/Mn substitution of richteritic amphiboles. N. Jb. Mineral. Mh., 6, 241-250.
- Howard, C.J. & Hunter, B.A. (1997) – A computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Lucas Heights Research Laboratories, N. S. W., Australia.
- Huebner, J.S. (1986) – Nature of phases synthesized along the join $(\text{Mg,Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Am. Mineral., 71, 111-122.
- Huebner, J.S. & Papike, J.J. (1970) – Synthesis and crystal chemistry of sodium-potassium richterite, $(\text{Na,K})\text{NaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$: a model for amphiboles. Am. Mineral., 55, 1973-1992.
- Huebner, J.S. & Sato, M. (1970) – The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. Am. Mineral., 55, 934-952.
- Iezzi, G. (2001) – Etude expérimentale des éléments légers (Li, Be,...) dans les amphiboles. Thèse de l'Université d'Orléans, en cours.
- Ishida, K. (1989) – Infrared study of manganoan alkali-calcic amphiboles. Mineral. J., 14, 6, 255-265.
- Jahn, H.A. & Teller, E. (1937) – Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. Proc. R. Soc., A161, 220-235.
- Jenkins, D.M. (1987) – Synthesis and characterization of tremolite in the system $\text{H}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$. Am. Mineral., 72, 707-715.
- Jenkins, D.M., Holland, T.J.B., & Clare, A.K. (1991) – Experimental determination of the pressure-temperature stability field and thermochemical properties of synthetic tremolite. Am. Mineral., 76, 458-469.
- Jenkins, D.M., Sherriff, B.L., Cramer, J. & Xu, Z. (1997) – Al, Si, and Mg occupancies in tetrahedrally and octahedrally coordinated sites in synthetic aluminous tremolite. Am. Mineral., 82, 280-290.
- Kerrick, D.M. (1987) – Cold seal-system. In H.L. Barnes and G.C. Ulmer Eds., Hydrothermal experiments techniques, Wiley, New-York, 295-324.
- Khattak, C.P. & Cox, D.E. (1977) – Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: Structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$. J. Appl. Cryst., 10, 405-411.
- Klein, C. & Ito, J. (1968) – Zincian and manganoan amphiboles from Franklin, New Jersey. Am. Mineral., 53, 1264-1275.

- Konzett, J. (1997) – Phase relations and chemistry of Ti-rich K-richterite-bearing mantle assemblages : an experimental study to 8.0 Gpa in a Ti-KNCMASH system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 128, 385-404.
- Leake, B.E. (1978) - Nomenclature of amphiboles. *Can. Mineral.*, 16, 501-520.
- Leake, B.E., Wolley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J.A., Maresch, W.V., Nickel, E.H. Rock, N.M.S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W. & Youzhi, G. (1997) – Nomenclature of amphiboles. Report of Subcommittee on amphiboles in the International Mineralogical Association Commission on New Mineral Names. *Eur. J. Mineral.*, 9, 623-642.
- Lindstrom, D.J. & Weill, D.F. (1978) – Partitioning of transition metals between diopside and coexisting silicate liquids. Nickel, cobalt and manganese. *Geochim. cosmochim. Acta.*, 42, 817-831.
- Lofgren, G. (1982) – Internally Heated systems. In H.L. Barnes and G.C. Ulmers, Eds., *Hydrothermal experiments techniques*, Wiley, New-York, 325-333.
- Mac Millan, P.F. & Hofmeister, A.M. (1988) – Infrared and Raman spectroscopy. In *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*. Ed. F.C. Hawthorne, Vol. 18, 99-161.
- Maresch, W.V., Czank, M. & Schreyer, W. (1994) – Growth mechanisms of structural defects and composition of synthetic tremolite: what are the effects on macroscopic properties? *Contrib. Mineral. petrol.*, 118, 297-313.
- Maresch, W.V. & Czank, M. (1983) – Phase characterization of synthetic amphiboles on the join $Mn^{2+}_{x} Mg_{7-x}[Si_8O_{22}](OH)_2$. *Am. Mineral.*, 68, 744-753.
- Matsui, T. & Kimata, M. (1997) – Crystal chemistry of synthetic Mn-bearing anorthite : Incorporation of $MnAl_2Si_2O_8$ end-member into feldspar. *Eur. J. Mineral.*, 9, 333-344.
- Melzer, M., Gottschalk, M., Andrut, M. & Heinrich, W. (2000) – Crystal chemistry of K-richterite - tremolite solid solutions: a SEM, EMP, XRD, HRTEM and IR study. *Eur. J. Mineral.*, 12, 273-291.
- Milton, C., Ingram, B. & Breger, I. (1974) – Authigenic magnesioarfvedsonite from the Green River Formation, Duchesne County, Utah. *Am. Mineral.*, 59, 830-836.
- Moore, P.B. (1969) – Joesmithite: a novel amphibole crystal chemistry. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 2, 111-115.
- Nambu, M., Tanida, K. & Kitamura, T. (1969) – Kozulite, a new alkali amphibole, from Tanohata Mine, Iwate Prefecture, Japan. *J. Jap. Assoc. Mineral. Petrology, Econ. Geol.*, 62, 311-318. (in jap.; abstr. in *Am. Mineral.* 55, 1815).
- Oberti, R., Hawthorne, F.C., Camara, F. & Raudsepp, M. (1999) – Unusual M^{3+} cations in synthetic amphiboles with nominal fluoro-eckermannite composition: Deviations from

stoichiometry and structural effects of the cummingtonite component. *Am. Mineral.*, 84, 102-111.

- Oberti, R. & Ghose, S. (1993) – Crystal-chemistry of a complex Mn-bearing alkali amphibole ("tirodite") on the verge of exsolution. *Eur. J. Mineral.*, 5, 1153-1160.

- Oberti, R., Hawthorne, F.C., Ungaretti, L. & Cannillo, E. (1993) – The behaviour of Mn in amphiboles: Mn in richterite. *Eur. J. Mineral.*, 5, 43-51.

- Oberti, R., Ungaretti, L., Tlili, A., Smith, D.C. & Robert, J.-L. (1993) – The crystal structure of preiswerkite. *Am. Mineral.*, 78, 1290-1298.

- Oberti, R., Hawthorne, F.C., Ungaretti, L. & Cannillo, E. (1992) – The behaviour of Ti in amphiboles: I. Four- and six-co-ordinate Ti in richterite. *Eur. J. Mineral.*, 4, 425-439.

- Olsen, E. (1967) – Amphiboles : first occurrence in a meteorite. *Science.*, 156, 61-62.

- Olsen, E., Huebner, J.S., Douglas, J.A.V. & Plant, A.G. (1973) – Meteoritic amphiboles. *Am. Mineral.*, 58, 869-872.

- Onuki, H. (1964) – Hornblendes from the ultramafic intrusives in the Kitakami Mountainland. *J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. Econ. Geol.*, 51, 210-222.

- Papike, J.J., Ross, M. & Clark, J. R. (1969) – Crystal chemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements. *Mineral Soc. Amer. Spec. Pap.* 2, 117-136.

- Papin, A., Sergent, J. & Robert, J.-L. (1997) – Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic phlogopite. *Eur. J. Mineral.*, 9, 501-508.

- Pawley, A.R, Graham, C.M. & Navrotsky, A.(1993) – Tremolite-richterite amphiboles : Synthesis, compositional and structural characterization, and thermochemistry. *Am. Mineral.*, 78, 23-35.

- Pettijohn, E.F. (1975) – *Sedimentary Rocks* (3rd ed.). Harper and Row, New-York.

- Platonov, A.N. (1976) – *Origin of the colour of minerals*. Naukova Dumka, Kiev (en russe).

- Raudsepp, M., Turnock, A.C. & Hawthorne, F.C. (1991) – Amphibole synthesis at low pressure : what grows and what doesn't. *Eur. J. Mineral.*, 3, 983-1004.

- Raudsepp, M., Turnock, A.C., Hawthorne, F.C., Sherriff, B.L. & Hartman, J.S. (1987a) – Characterization of synthetic pargasitic amphiboles, (NaCa₂Mg₄M³⁺Si₆Al₂O₂₂(OH,F)₂; M³⁺ = Al, Cr, Ga, Sc, In) by infrared spectroscopy, Rietveld structure refinement, and ²⁷Al, ²⁹Si, and ¹⁹F MAS NMR spectroscopy. *Am. Mineral.*, 72, 580-593.

- Raudsepp, M., Turnock, A.C. & Hawthorne, F.C. (1987b) – Characterization of cation ordering in synthetic scandium-fluor-eckermannite, indium-fluor-eckermannite, and scandium-fluor-nyböite by Rietveld structure refinement. *Am. Mineral.*, 72, 959-964.

- Rayner, J. & Brown, G. (1973) – Crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals.*, 21, 130-144.
- Reece, J.J., Redfen, S.A.T., Welch, M.D. & Henderson, C.M.B. (2000) – Mn-Mg disordering in cummingtonite: a high-temperature neutron powder diffraction study. *Mineral. Mag.*, 64(2), 255-266.
- Reece, J.J., Redfen, S.A.T., Welch, M.D. & Henderson, C.M.B. (2000) – Intracrystalline partitioning of Mn^{2+} in amphiboles. VIIIth Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry meeting. Bergamo, p. 86.
- Rieder, M., Cavazzini, G., Yakonov D', Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P. V., Müller, G., Neiva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J.-L., Sassi, F. P., Takeda, H., Weiss, W. & Wones, D. R. (1998) – Nomenclature of the micas. *Can. Mineral.*, 36, 41-47.
- Rietveld, H.M. (1969) – A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Robert, J.-L., Della Ventura, Raudsepp, M. & Hawthorne, F.C. (1993) – Rietveld structure refinement of synthetic strontium-rich potassium-richterites. *Eur. J. Mineral.*, 5, 199-206.
- Robert, J.-L., Della Ventura, G. & Thauvin, J.-L. (1989) – The infrared OH-stretching region of synthetic richterite in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$. *Eur. J. Mineral.*, 1, 203-211.
- Robert, J.-L. & Gaspérin, M. (1985) – Crystal Structure Refinement of Hendricksite, a Zn- and Mn-rich Trioctahedral Potassium Mica : Contribution to the Crystal Chemistry of Zn-Bearing Minerals. *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.*, 34, 1-14.
- Robert, J.-L. & Maury, R.C. (1979) – Natural occurrence of a (Fe, Mn, Mg) tetrasilicic potassium mica, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 117-123.
- Rowbotham, G. & Farmer, V.C. (1973) – The effect of “A” site occupancy on the hydroxyl stretching frequency in clinoamphiboles. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 38, 147-149.
- Roux, J. & Volfinger, M. (1996) – Mesures précises à l'aide d'un détecteur courbe. *J. Phys.*, C4, 127-134.
- Roux, J. & Lefèvre, A. (1995) – A fast-quench device for internally heated pressure vessels. *Eur. J. Mineral.*, 4, 279-281.
- Roux, J., Holtz, F., Lefèvre, A. & Schulze, F. (1994) – A reliable-temperature setup for internally heated pressure vessels: Application to silicate melt studies. *Am. Mineral.*, 79, 1145-1149.
- Scaillet, B., & Evans, B.W. (1999) – The 15 june 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T- f_{O_2} - f_{H_2O} conditions of the dacite magma. *J. Petrol.*, 40, 381-411.

- Scaillet, B., Pichavant, M., Roux, J., Humbert, G. & Lefevre, A. (1992) – Improvements of the Shaw membrane techniques for measurements and control of f_{H_2} at high temperatures and pressure. *Am. Mineral.*, 77, 647-655.
- Schmidt, B.C., Holtz, F., Scaillet, B., & Pichavant, M. (1997) – The influence of H_2O - H_2 fluids and redox conditions on melting temperatures in the haplogranite system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126, 386-400.
- Schumacher, J.C. (1997) – The estimation of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles. *Eur. J. Mineral.*, 9, 643-651.
- Semet, M.P. (1973) – A crystal-chemical study of synthetic magnesiohastingsite. *Am. Mineral.*, 58, 480-494.
- Sergent, J. (1999) – relations d'ordre dans les clinoamphiboles sodi-calciques de synthèse. Thèse de l'Université d'Orléans. 234p.
- Serratos, J.M. & Bradley, W.F. (1958) – determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. *J. Phys. Chem.*, 62, 1164-1167.
- Shannon, R.P. (1976) – Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 751-767.
- Skogby, H. & Rossman, G.R. (1991) – The intensity of amphibole OH bands in the Infrared Absorption Spectrum. *Phys. Chem. Minerals.*, 18, 64-68.
- Sueno, S., Cameron, M., Papike, J.J. & Prewitt, C.T. (1973) – The high temperature crystal chemistry of tremolite. *Am. Mineral.*, 58, 649-664.
- Sueno, S., Cameron, M., Papike, J.J. & Prewitt, C.T. (1972b) – High-temperature crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. *Acta Cryst.*, A28, S4, S69 (Abstr.).
- Takeuchi, Y. & Sadanaga, R. (1966) – Structural studies of brittle micas. (I). The structure of xanthophyllite refined. *Mineral. J. (Japan)*, 4, 424-437.
- Taylor S.R. & McLennan S.M. (1985) – The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications. Geoscience texts.
- Tyrna, L.P. & Guggenheim, S. (1991) – The crystal structure of norrishite, $KLiMn_2^{3+}Si_4O_{12}$: An oxygen-rich mica. *Am. Mineral.*, 76, 266-271.
- Vassileff, L. (1987) – L'alabandite du gîte stratiforme d'Obrochishtë (Varna, Bulgarie). 112^{ième} Congrès National des Sociétés Savantes, Lyon, Sciences., Fasc. I, 217-224.
- Wang, A., Dhamelinourt, P. & Turrell, G. (1988a) – Raman microspectroscopic study of the cations distribution in amphiboles. *Applied Spectroscopy.*, 42, 1441-1450.

- Wang, A., Dhamelincourt, P. & Turrell, G. (1988b) – Infrared and low temperature Micro-Raman spectra of the OH-stretching vibrations in cummingtonite. *Applied Spectroscopy.*, 42, 1451-1457.
- Welch, M.D. & Knight, K.S. (1999) – A neutron powder diffraction study of cation ordering in high-temperature synthetic amphiboles. *Eur. J. Mineral.*, 11, 321-331.
- Welch, M.D., Liu, S. & Klinowski, J. (1998) – ²⁹Si MAS NMR systematics of calcic and sodic-calcic amphiboles. *Am. Mineral.*, 83, 85-96.
- Whittaker, E.J.W. (1960) – The crystal chemistry of the amphiboles. *Acta Cryst.*, 13, 291-298.
- Wilkins, R.W.T. & Ito, J. (1967) – Infrared spectra of some synthetic talcs. *Am. Mineral.*, 52, 1649-1661.
- Yang, H. & Evans, A.W. (1996) - X-ray structure refinements of tremolite at 140 and 295K : Crystal chemistry and petrologic implications. *Am. Mineral.*, 81, 1117-1125.
- Young, R.A., Mackie, P.E., & Von Dreele, R.B. (1977) - Application of the pattern-fitting structure refinement to X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, 22, 244-251.
- Zimmermann, R., Gottschalk, M., Heinrich, W. & Franz, G. (1997) - Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite – K-richterite join. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126, 252-264.

Liste des figures

Rappels sur la structure des amphiboles

Figure 1. Structure d'une amphibole projetée selon a^*

Figure 2. Structure d'une amphibole projetée selon c

Rappels sur la structure des phyllosilicates 2:1

Figure 3. Représentation d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (modifié d'après Grim, 1968)

Protocoles expérimentaux et Techniques analytiques

Figure 4. Evolution de la fugacité d'oxygène en fonction de la température (d'après Eugster & Wones, 1962)

Figure 5. Principe de l'acquisition de données EXAFS

Chapitre I : Incorporation du manganèse dans les sites M4 des clino-amphiboles

Figure I-1. Image MEB des phases obtenues, la manganocummingtonite avec le talc, pour la composition $X_{Mn} = 1$.

Figure I-2. Image MEB correspondant à $X_{Mn} = 0,8$, le long du joint trémolite – manganocummingtonite

Figure I-3. Evolution des paramètres et du volume de maille le long des joints richtérite – Mn-richtérite, richtérite – manganocummingtonite et trémolite – manganocummingtonite

Figure I-4a et a. Spectres infrarouge des pôles richtérite et Mn-richtérite dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH, avec décomposition en Gaussiennes

Figure I-5a et b. Spectres infrarouge de la trémolite et de la manganocummingtonite décomposés en Gaussiennes et Lorentziennes, dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH

Figure I-6. Evolution de la proportion de sites A vacants le long du joint richtérite – Mn-richtérite

Figure I-7. Evolution des spectres infrarouge avec des pôles du joint richtérite – Mn-richtérite décomposés en Gaussienne, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure I-8. Evolution des spectres infrarouge lointain, le long du joint richtérite – Mn-richtérite

Figure I-9. Evolution des spectres infrarouge décomposés en Gaussienne le long du joint richtérite – manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure I-10. Spectres Raman de la manganocummingtonite et du talc pour la composition nominale correspondant à $X_{Mn} = 0,9$, le long du joint richtérite - manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure I-11. Evolution des spectres infrarouge décomposés en Gaussienne le long du joint trémolite – manganocummingtonite, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure I-12. Récapitulatif des spectres infrarouge empilés le long des joints richtérite – Mn-richtérite, richtérite – manganocummingtonite et trémolite -, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure I-13. Evolution de l'angle β en fonction du rayon ionique moyen des cations en sites M4

Chapitre II : Incorporation du manganèse dans les sites M1,2,3 des clinomphiboles

Figure II-1. Variation de la couleur des produits de synthèse le long du joint richtérite – richtérite à manganèse en condition HM

Figure II-2. Image MEB de la richtérite pour le produit de synthèse issu de la composition $X_{Mn} = 0,16$

Figure II-3. Image MEB de la trémolite pour le produit de synthèse issu de la composition $X_{Mn} = 0,2$

Evolution des paramètres et du volume de maille le long des joints richtérite – Mn-richtérite, richtérite – manganocummingtonite et trémolite – manganocummingtonite

Figure II-4. Courbes de réflectance diffuse de différentes amphiboles dans le domaine spectral 400-800

Figure II-5. Spectres EXAFS de trois richtérites le long du joint richtérite – richtérite à manganèse

Figure II-6. Courbes ATG et DTG pour le pôle richtérite et pour la richtérite à manganèse de composition $X_{Mn} = 0,5$

Figure II-7. Evolution des paramètres et du volume de maille le long des joints richtérite – richtérite à manganèse en conditions MW, NNO et HM

Figure II-8. Evolution des paramètres **a** et **b**, le long du joint richtérite – richtérite à manganèse

Figure II-9. Diffractogrammes observé et calculé pour la paragenèse richtérite, (diopside) et ((quartz)) correspondant à la composition nominale $X_{Mn} = 0,18$

Figure II-10. Comparaison de l'évolution des intensités des bandes de vibration des groupements OH le long du joint richtérite – richtérite à manganèse en conditions MW, NNO et HM

Figure II-11. Spectres infrarouge empilés le long du joint richtérite – richtérite à manganèse, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure II-12. Intensités relatives des bandes d'absorption des vibrations des groupements OH et du réseau silicaté, aux faibles nombres d'ondes ($1200-400\text{ cm}^{-1}$) le long du joint richtérite – richtérite à manganèse

Figure II-13. Pourcentage de groupements OH pointant vers des sites A vacants

Figure II-14. Spectres infrarouge empilés le long du joint trémolite – trémolite à manganèse, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Chapitre III : Incorporation du manganèse couplé au zinc dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles

Figure III-1. Evolution des paramètres $a(\text{\AA})$, $b(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, de l'angle β ($^\circ$) et du volume (\AA^3) de maille le long des joints richtérite – richtérite à manganèse-zinc

Figure III-2. Evolution des surfaces relatives des bandes de vibration des groupements OH le long du joint richtérite – richtérite à manganèse-zinc

Figure III-3. Spectres infrarouge empilés le long du joint richtérite – richtérite à manganèse-zinc dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Chapitre IV : Incorporation du manganèse dans les phyllosilicates 2:1

Figure IV-1. Spectres infrarouge du talc dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure IV-2. Spectres infrarouge obtenus pour les compositions synthétisées le long du joint talc – talc à manganèse dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure IV-3. Evolution des paramètres a , b , c , β et du volume de maille le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse

Figure IV-4. Spectres infrarouge, décomposé en Gaussiennes, de la phlogopite dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure IV-5. Evolution des proportions des différents environnements octaédriques en condition NNO

Figure IV-6. Spectres infrarouge, décomposé en Gaussiennes, le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure IV-7. Evolution des intensités de vibration des groupements OH normalisées le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse

Chapitre V : Incorporation du manganèse couplé au zinc dans les sites M1 et M2 des micas

Figure V-1. Evolution des paramètres $a(\text{\AA})$, $b(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, de l'angle β ($^\circ$) et du volume (\AA^3) de maille le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse-zinc

Figure V-2. Evolution des surfaces relatives des bandes de vibration des groupements OH le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse-zinc

Figure V-3. Spectres infrarouge empilés le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse-zinc dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure V-4. Evolution de la quantité de groupements OH pointant vers des sites A vacants en fonction de X_{MnZn} le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse-zinc

Chapitre VI : Incorporation du manganèse dans les micas durs

Figure VI-1. Evolution des paramètres **a**, **b**, **c**, de l'angle β et du volume de maille le long du joint clintonite – clintonite à manganèse

Figure VI-2. Spectres infrarouge de la clintonite, décomposé en quatre Gaussiennes, dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure VI-3. Spectres infrarouge empilés le long du joint clintonite – clintonite à manganèse dans la région des vibrations d'élongation des groupements OH

Figure VI-4. Evolution des largeurs à mi-hauteur des bandes de vibration groupements OH en fonction de la teneur en $^{[4]}\text{Al}$ dans les phyllosilicates 2:1

Chapitre VII : Le manganèse trivalent dans les clino-amphiboles et les micas

Figure VII-1. Profil de l'affinement du diagramme de poudre de diffraction X sur le produit de synthèse obtenu à partir du gel de kornite

Figure VII-2. Images MEB d'une ungarettiite synthétique

Figure VII-3. Spectre ESCA de la ungarettiite

Figure VII-4. Zoom du spectre ESCA de la ungarettiite comparé aux composés de référence.

Figure VII-5. Spectre infrarouge de la ungarettiite

Figure VII-6. Profil de l'affinement Rietveld du diagramme de poudre obtenu à partir de la ungarettiite de synthèse

Figure VII-7. Structure de la ungarettiite synthétique à partir des données issues de l'affinement sur monocristal

Figure VII-8a et b. Images MEB des produits de synthèse obtenus à partir du gel de norrishite

Figure VII-9. Spectre infrarouge de la paragenèse obtenue à partir du gel de la norrishite

Chapitre VIII : Relations entre teneur en aluminium tétracoordonné, et nombres d'ondes des vibrations d'élongation des groupements OH dans les phyllosilicates 2:1. Implications géochimiques

Figure VIII-1. Evolution des largeurs à mi-hauteur des bandes de vibration des groupements OH en fonction de la teneur en $^{[4]}\text{Al}$ dans les phyllosilicates 2:1

Annexe 1 : Tentative d'interprétation des spectres infrarouge des clino-amphiboles dans le domaine 1200-400 cm^{-1}

Figure VIII-1. Spectre infrarouge de la richtérite dans le domaine 1200-400 cm^{-1}

Figure VIII-2. Spectre infrarouge de la Mn-richérite dans le domaine 1200-400 cm^{-1}

Figure VIII-3. Spectre infrarouge de la trémolite dans le domaine 1200-400 cm^{-1}

Figure VIII-4. Spectre infrarouge de la manganocummingtonite dans le domaine 1200-400 cm^{-1}

Figure VIII-5. Spectre infrarouge de la ungarettiite dans le domaine 1200-400 cm^{-1}

Figure VIII-6. Relation entre nombre d'ondes de vibration Si-O antisymétriques (cm^{-1}) et longueurs des liaisons Si-O (Å)

Figure VIII-7. Evolution des spectres infrarouge dans le domaine de vibration Si-O le long de la série trémolite - manganocummingtonite

Liste des tableaux

Introduction

Tableau 1. Valeur des rayons ioniques des principaux cations utilisés au cours de ce travail

Protocoles expérimentaux et Techniques analytiques

Tableau 2 Nom et formule chimique des composés préparés au cours de cette étude

Tableau 3 Standards utilisés pour les analyses à la microsonde électronique

Chapitre I : Incorporation du manganèse dans les sites M4 des clino-amphiboles

Tableau I-1. paragenèses obtenues le long du joint richtérite – Mn-richtériite

Tableau I-2. Résultats des analyses par microsonde électronique le long du joint richtérite – Mn-richtériite

Tableau I-3. Paragenèses observées le long du joint richtérite – manganocummingtonite

Tableau I-4. Résultats des analyses par microsonde électronique, le long du joint richtérite - manganocummingtonite

Tableau I-5. Paragenèses obtenues le long du joint trémolite – manganocummingtonite

Tableau I-6. Résultats des analyses par microsonde électronique le long du joint trémolite - manganocummingtonite

Tableau I-7. Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume **V** de maille le long du joint richtérite – Mn-richtériite

Tableau I-8. Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume **V** de maille le long du joint richtérite – manganocummingtonite

Tableau I-9. Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume **V** de maille le long du joint trémolite – manganocummingtonite

Tableau I-10. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à D dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – Mn-richtérite

Tableau I-11. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à J dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – manganocummingtonite

Tableau I-12. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives pour les bandes nommées de E à J dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint trémolite – manganocummingtonite

Tableau I-13. Récapitulatif des positions et attributions des bandes de vibration des groupements OH des amphiboles étudiées au cours du chapitre I

Tableau I-14. Valeurs des paramètres, du volume de maille et du rayon ionique moyen des cations occupant les sites M4 des amphiboles. Données issues de cette étude et de la littérature.

Chapitre II : Incorporation du manganèse dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles

Tableau II-1. Produits de synthèse obtenus le long du joint richtérite - richtérite à manganèse en condition MW, NNO et HM

Tableau II-2. Produits de synthèse obtenus le long du joint trémolite - trémolite à manganèse

Tableau II-3. Analyses à la microsonde électronique des amphiboles obtenues le long du joint richtérite – richtérite à manganèse

Tableau II-4. Analyses à la microsonde électronique le long du joint trémolite – trémolite à manganèse

Tableau II-5. Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume de maille le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW}$)

Tableau II-6. Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume de maille le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$)

Tableau II-7. Valeurs des paramètres **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume de maille le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$)

Tableau II-8. Paramètres de maille le long du joint trémolite – trémolite à manganèse

Tableau II-9. Paramètres de maille des minéraux synthétisés le long du joint richtérite – richtérite à manganèse pour la composition nominale $X_{\text{Mn}} = 0,18$

Tableau II-10. Positions atomiques dans la richtérite $X_{\text{Mn}} = 0,18$

Tableau II-11. Comparaison des distances interatomiques (\AA) de la richtérite à manganèse synthétique à $X_{\text{Mn}} = 0,18$ et de la richtérite potassique synthétique d'après Robert *et al.* (1993)

Tableau II-12. Longueur des liaisons (\AA) (en gras) et valences de liaison (en unités de valence ; u.v., en italique) dans la richtérite à manganèse, calculées à partir du modèle de Donnay & Allmann (1970)

Tableau II-13. Occupation des sites, d'après la méthode de Rietveld, de la richtérite dont la composition nominale est $X_{\text{Mn}} = 0,18$

Tableau II-14. Récapitulatif des positions et attributions des bandes de vibration des groupements OH des richtérites étudiées au cours du chapitre II

Tableau II-15. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à F dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH

pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW}$)

Tableau II-16. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à G dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$)

Tableau II-17. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives pour les bandes nommées de A à G dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – richtérite à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$)

Tableau II-18. Positions et intensités relatives des bandes d'élongation des groupements OH le long du joint trémolite – trémolite à manganèse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$)

Chapitre III : Incorporation du manganèse couplé au zinc dans les sites M1,2,3 des clino-amphiboles

Tableau III-1. Paragenèses observées le long du joint richtérite à manganèse – richtérite à zinc

Tableau III-2. Paragenèses observées le long du joint richtérite – richtérite à Mn-Zn

Tableau III-3. Valeurs des paramètres **a**, **b** et **c** le long du joint richtérite – richtérite à Mn-Zn

Tableau III-4. Valeurs de l'angle β et du volume de maille le long du joint richtérite – richtérite à Mn-Zn

Tableau III-5. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – richtérite à manganèse-zinc ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW}$)

Tableau III-6. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – richtérite à manganèse-zinc ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$)

Tableau III-7. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint richtérite – richtérite à manganèse-zinc ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$)

Chapitre IV : Incorporation du manganèse dans les phyllosilicates 2:1

Tableau IV-1. Produits de synthèse obtenus le long du joint talc - talc à manganèse en condition NNO

Tableau IV-2. Paramètres et volume de mailles le long du joint talc - talc à manganèse

Tableau IV-3. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des amphiboles synthétiques le long du joint talc – talc à manganèse

Tableau IV-4. Produits de synthèse obtenus le long du joint phlogopite - phlogopite à manganèse en conditions MW, NNO et HM

Tableau IV-5. Paramètres de maille **a**, **b**, **c**, l'angle β et du volume le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse

Tableau IV-6. Evolution des rapports Si/Al éduits des spectres infrarouge décomposés, le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse

Tableau IV-7. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas de synthèses le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{MW}$)

Tableau IV-8. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas synthétiques le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$)

Tableau IV-9. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas synthétiques le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$)

Chapitre V : Incorporation du manganèse couplé au zinc dans les sites M1 et M2 des micas

Tableau V-1. Paragenèses observées le long du joint phlogopite – phlogopite à manganèse-zinc

Tableau V-2. Valeurs des paramètres **a**, **b** et **c** le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn

Tableau V-3. Valeurs de l'angle β et du volume de maille le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn

Tableau V-4. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes de décomposition dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas synthétiques le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{NNO}$)

Tableau V-5. Positions (cm^{-1}), largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) et intensités relatives des bandes de décomposition dans le domaine de vibration d'élongation des groupements OH pour les spectres des micas synthétiques le long du joint phlogopite – phlogopite à Mn-Zn ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ kbar}$, $f_{\text{O}_2} = \text{HM}$)

Chapitre VI : Incorporation du manganèse dans les micas durs

Tableau VI-1. Produits de synthèse obtenus le long du joint clintonite – clintonite à manganèse

Tableau VI-2. Valeurs des paramètres **a**, **b** et **c**, l'angle β et du volume de maille le long du joint clintonite – clintonite à manganèse

Tableau VI-3. Evolution de l'angle α le long du joint clintonite – clintonite à manganèse en fonction de X_{Mn}

Tableau VI-4. Evolution des proportions des bandes de vibration d'élongation des groupements OH, identifiées le long du joint clintonite – clintonite à manganèse

Chapitre VII : Le manganèse trivalent dans les clino-amphiboles et les micas

Tableau VII-1. Conditions de synthèse et paragenèses obtenues à partir du gel de kornite

Tableau VII-2. Conditions de synthèse et produits obtenus à partir du gel de la kozulite ferrique

Tableau VII-3. Conditions de synthèse et paragenèses obtenues à partir du gel de ungarettiite

Tableau VII-4. Analyses à la microsonde électronique de la ungarettiite synthétique

Tableau VII-5. Position des pics Mn 2p_{3/2}

Tableau VII-6. Paramètres et volume de maille de la ungarettiite synthétique après affinement de la structure sur monocristal et par la méthode de rietveld

Tableau VII-7a. Positions atomiques dans la ungarettiite synthétique après affinement Rietveld sur poudre

Tableau VII-7b. Positions atomiques dans la ungarettiite synthétique après affinement à partir d'un monocristal

Tableau VII-8. Distances interatomiques (Å) pour la ungarettiite synthétique après affinement par la méthode de Rietveld sur poudre et sur monocristal (ce travail) et comparaison avec la ungarettiite naturelle (d'après Hawthorne *et al.*, 1995)

Tableau VII-9a. Longueur des liaisons (Å) et valences de liaison (en unités de valence ; u.v.) de la ungarettiite synthétique, calculées à partir des données Rietveld sur poudre, d'après le modèle de Donnay & Allmann (1970)

Tableau VII-9b. Longueur des liaisons (Å) et valences de liaison (en unités de valence ; u.v.) de la ungarettiite synthétique, calculées à partir d'un monocristal, d'après le modèle de Donnay & Allmann (1970)

Tableau VII-10. Conditions de synthèse et paragenèses obtenues à partir du gel de norrishite

Tableau VII-11. Résultats des analyses par microsonde électronique sur la norrishite de synthèse

Chapitre VIII : Relations entre teneur en aluminium tétracoordonné, et nombres d'ondes des vibrations d'élongation des groupements OH dans les phyllosilicates 2:1. Implications géochimiques

Tableau VIII-1. Largeurs à mi-hauteur des bandes de vibration des groupements OH en fonction de la composition des couronnes tétraédriques

Annexe 1 : Tentative d'interprétation des spectres infrarouge des clinomphiboles dans le domaine 1200-400 cm⁻¹

Tableau VIII-1. Nombres d'ondes, attribution et longueur des liaisons Si-O dans la richtérite

Tableau VIII-2. Nombres d'ondes, attribution et longueur des liaisons Si-O dans la Mn-richérite

Tableau VIII-3. Nombres d'ondes, attribution et longueur des liaisons Si-O dans la trémolite

Tableau VIII-4. Nombres d'ondes, attribution et longueur des liaisons Si-O dans la manganocummingtonite

Tableau VIII-5. Nombres d'ondes, attribution et longueur des liaisons Si-O dans la ungarettiite

Résumé

Cette étude porte sur la cristallographie du manganèse dans les silicates ferromagnésiens, clino-amphiboles et phyllosilicates 2:1, abordée par voie expérimentale en milieu hydrothermal, sous différentes conditions de température, de pression, et de fugacité d'oxygène qui conditionnent ses états de valence. La caractérisation des phases et assemblages obtenus a été réalisée par diffraction des rayons X, microsonde électronique, microscopie électronique à balayage, absorption optique, analyses thermogravimétriques, spectrométries infrarouge et Raman, et spectrométrie d'absorption X (EXAFS).

Le manganèse, qui possède plusieurs états de valence, se traduisant par des valeurs de rayon ionique variées, est susceptible d'occuper différents sites dans les silicates ferromagnésiens, comme dans les oxydes et bien d'autres composés.

Dans les clino-amphiboles, de type trémolite, et de type richtérite prise comme modèle des clino-amphiboles sodi-calciques, comme dans les phyllosilicates 2:1, talc, phlogopite et clintonite, l'importance des contraintes stériques sur la capacité d'incorporation du manganèse et sa possible distribution dans les différents sites des structures concernées a été démontrée. La multiplicité des sites aptes à accueillir le manganèse permet sa distribution sur l'ensemble des sites octaédriques M1,2,3 et antiprisme pseudo-cubique M4 des clino-amphiboles, comme des phyllosilicates 2:1 en sites M1 et M2 et potentiellement en position interfoliaire.

Cette étude montre que le manganèse divalent peut effectivement se distribuer sur l'ensemble des sites M dans la manganocummingtonite, équivalent manganifère de la trémolite. Dans les clino-amphiboles de type richtérite, synthétisées en conditions oxydantes, la présence du manganèse en sites octaédriques M1,2,3 provoque un changement d'état de valence $2^+ \rightarrow 3^+$, qui entraîne une non-protonation locale voire totale de l'amphibole, comme dans la ungarettiite, $\text{NaNa}_2(\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_3^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{O}_2$, décrite dans le milieu naturel, et dont les conditions de stabilité ont été déterminées au cours de ce travail.

De même, dans les phyllosilicates, on montre la possibilité d'occupation de différents sites par Mn^{2+} , les sites M, mais aussi le site interfoliaire dans la clintonite. Dans le talc, le remplacement de Mg^{2+} par Mn^{2+} est restreint à moins de 20%, pour des raisons d'adaptation dimensionnelle entre couches tétra- et octaédriques. Par contre, la souplesse structurale des micas permet une incorporation plus élevée de Mn^{2+} . L'association du manganèse divalent avec des éléments de plus faible taille, tels que l'aluminium, le magnésium ou le zinc, dans les micas de type phlogopite, permet, pour des raisons stériques, de stabiliser leur structure. En conditions oxydantes, Mn^{3+} , de plus faible rayon ionique que Mn^{2+} , contribue aussi à cette adaptation, comme dans la norrishite, $\text{K}(\text{Mn}_2^{3+}\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{12}$, ce qui entraîne, comme dans les amphiboles, une non-protonation.

Mots-clés: manganèse, synthèse hydrothermale, cristallographie, amphiboles, talc, micas, DRX, Rietveld, IRTF

Abstract

This study deals with the crystal-chemistry of manganese in the ferro-magnesian silicates, clino-amphiboles and 2:1 phyllosilicates, supported by an experimental approach under various T, P, and f_{O_2} conditions which control its the valence state. The phases resulting of the experimental work have been characterized by X-ray diffraction, microprobe analyses, scanning electron microscopy, UV-visible optical absorption, thermogravimetric analyses, vibrational spectrometries (FTIR and Raman), and EXAFS.

Manganese, which possesses several valence states, inducing several ionic radii, is able to occupy different sites in silicates, oxides and many other compounds.

In clino-amphiboles, of tremolite and hornblende type as well as in 2:1 phyllosilicates, talc, phlogopite and clintonite, this study demonstrates the importance of dimensional factors on the extent of solid solutions involving manganese. The variety of available sites in clino-amphiboles structures, the octahedra M1,2,3 and the pseudo-cubic antiprism M4, as well as the M1 and M2 octahedra plus, possibly, the interlayer site in clintonite, allows multiple possibilities of incorporation of manganese, under different valence states, depending on experimental conditions.

This study demonstrates that divalent manganese can effectively occupy all M sites in manganocummingtonite, the Mn equivalent of tremolite. In the sodi-calcic clino-amphibole richterite, chosen as a model, and synthesized under oxydizing conditions, an increase of the valence state of manganese from Mn^{2+} to Mn^{3+} , has been observed. This oxydation of manganese leads to the local, or total, absence of proton in the structure, such as in ungarettiite $NaNa_2(Mn_2^{2+} Mn_3^{3+})Si_8O_{22}O_2$, whose stability conditions has been determined in the present work.

Similarly, in trioctahedral 2:1 phyllosilicates, this study has demonstrated the possibility of occupancy of octahedral sites by manganese, replacing magnesium, and, as a minor element in the interlayer space of clintonite, replacing calcium. In talc, the extent of the Mg^{2+} - Mn^{2+} replacement is restricted to less than twenty atomic percents, owing to dimensional constraints, concretely, a misfit between tetrahedral and octahedral layers. At the opposite, the structural adaptability of the trioctahedral mica structure allows a much larger incorporation of divalent manganese. Under oxidizing conditions, trivalent manganese contributes to the stabilization of the structure, also for dimensional reasons, like in norrishite, $K(Mn_2^{3+} Li)Si_4O_{12}$. As well as in clino-amphiboles, the presence of trivalent manganese at the octahedral sites, leads to a deprotonation of the mica.

The association of the large divalent cation with smaller elements, like aluminium, magnesium or zinc, for example in trioctahedral micas, allows a further stabilisation of structures, also, for dimensional reasons.

Key-words: manganese, clino-amphiboles, talc, micas, hydrothermal synthesis, crystal-chemistry, XRD, Rietveld, FTIR